Année 1969 N° d'ordre D. I. 222

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre HARIVEL

Ingénieur ENSCP Licencié Es-Sciences

1re THÈSE

Contribution à l'Etude Physicochimique de l'Hydroxyde de Nickel Influence de l'Addition d'Ions Etrangers

---

Soutenues devant la Faculté de Strasbourg le 28 février 1969

M. J. BRENET . . . . Président

MM. SCHWING, SCHUTZ, LAURENT . . . . Examinateurs

T H E S E S

présentées

A la Faculté des Sciences

de l'Université de Strasbourg

pour obtenir

le diplôme de Docteur-Ingénieur

par

Jean-Pierre HARIVEL

Ingénieur ENSCP
Licencié Es-Sciences

1ère Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE L'HYDROXYDE DE NICKEL
INFLUENCE DE L'ADDITION D'IONS ETRANGERS

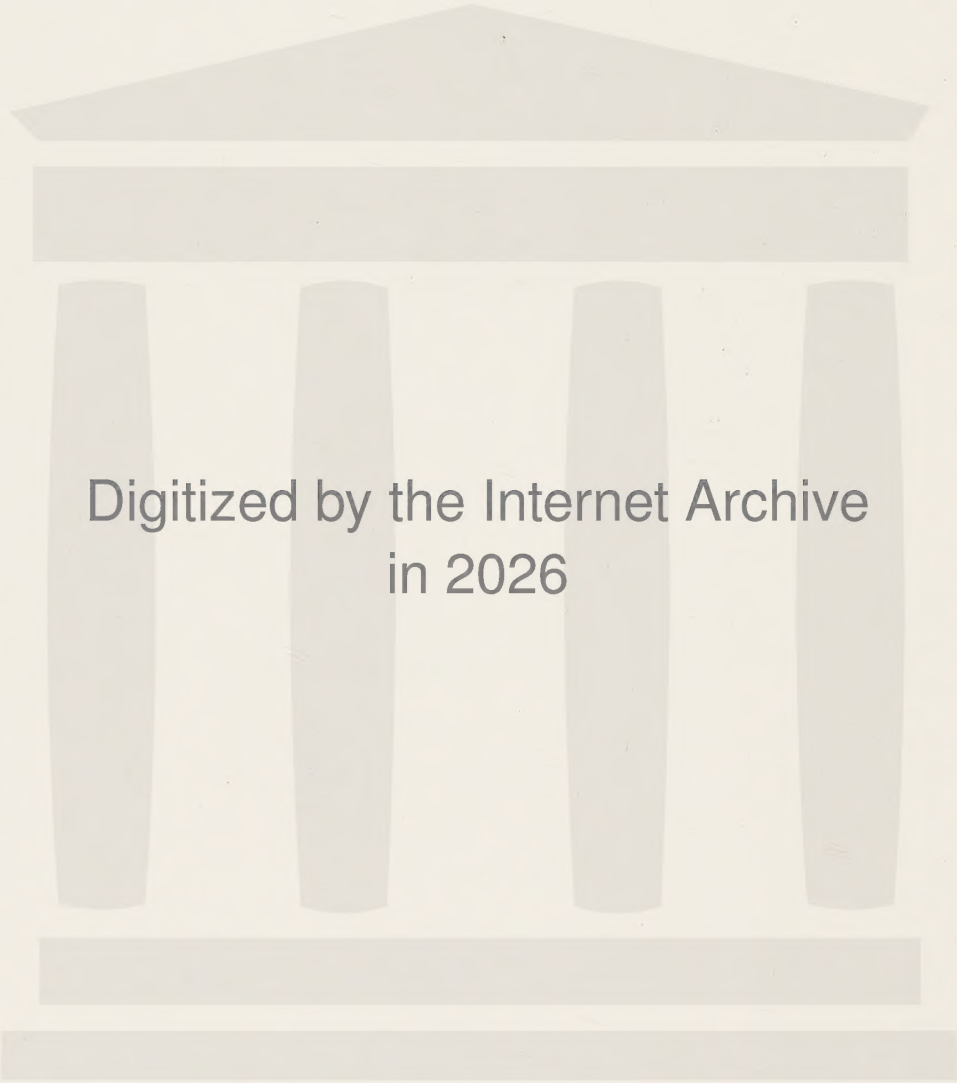
2ème Thèse

Propositions données par la Faculté

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma Femme

A mes Enfants


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547011_0024

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H.VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G. CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, CH. EHRESMANN, M.FRECHET, MLE S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, CH.SADRON, E.TERROI-NE, H.VILLAT, H.WEISS, ET.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T. Biologie végétale
H.FORESTIER.....	T. Chimie générale
J.POTHE.....	T. Physique du Globe
P.LACROUTE	T. Astronomie
J.H.VIVIEN	T. Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD	T. Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY.....	T. Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T. Mécanique des Fluides
J.BYE.....	T. Chimie Physique
R.LOMBARD	T. Chimie organique
MLE M.PEREY.....	T. Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB.....	T. Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY.....	T. Biologie générale
H.BENOIT.....	T. Physicochimie macromoléculaire
P.CUER.....	T. Physique générale et Physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T. Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET.....	T.T.P.Physique du Globe
H.SAUCIER.....	T.T.P.Minéralogie
R.ROHMER	T. Chimie minérale
MLE A.GAGNIEU.....	T.T. .Botanique
S.NIKITINE	T. Physique générale
F.STUTINSKY	T. Physiologie générale
B.WURTZ.....	T.T.P.Chimie biologique
J.BRENET.....	T. Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.Chimie
A.COCHE.....	T.T.P.Physique nucléaire
R.CERF	T. Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.Mathématiques

./.

P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
MME D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
MME M. BRINI	P.S.C.	Chimie
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

./.

Professeurs Associés :

A.BANDERET..... E.A.H.P.
R.CLELAND ..... Physique
G.PEROLD ..... Chimie
J.SAMPSON ..... Mathématiques

Maîtres de Conférences :

H.DANAN ..... physique
MME WINTER CH. ..... Physique
J.P. EBERHART ..... Minéralogie
MME D.CAGNIANT ..... Chimie
X.FERNIQUE..... Mathématiques
J.STREITH ..... Chimie
F.GAUTIER..... Physique propédeutique
G.SUTTER ..... Physique électronique
J.M. LEHN..... Chimie
CL.ROBERT ..... Physique
FR.LACROUTE ..... Biologie végétale
A.GIRARDIE ..... Biologie animale
M.GOUNOT .....Botanique
J.DEHAND ..... Chimie minérale
J.PRADINES ..... Mathématiques
F.BECKER..... Physique mathématique
M.KAROUBI..... Mathématiques
A.MIGNOT ..... Mathématiques appliquées
R.VOLTZ ..... Physique théorique
A.MICHARD ..... Géologie
J.M. GIRAUD ..... Mathématiques
Y.BOULANGER ..... Chimie biologique
D.DACUNHA-CASTELLE..... Mathématiques
J.P.BRETAGNOLLE ..... Mathématiques

Maîtres de Conférences associés :

V.AVANISSIAN ..... Mathématiques
J.APSIMON ..... Chimie
R.CAIROLI ..... Mathématiques
E.DADE..... Mathématiques
H.GOLDWHITE..... Chimie
G.LETTA ..... Mathématiques
G.RINEHART..... Mathématiques
M.SZYMONA ..... Chimie biologique

Secrétaire général de la Faculté G.SAINT-PE.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherches de la Société des Accumulateurs Fixes et de Traction sous la direction de Monsieur LAURENT, Directeur Technique.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude ainsi qu'à Monsieur le Professeur SCHUTZ pour l'aide précieuse et la bienveillance qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

Monsieur le Professeur BRENET a bien voulu s'intéresser à ce travail, ses conseils m'ont toujours été très profitables. Je le prie d'accepter mes plus sincères remerciements.

Je n'aurais garde d'oublier la coopération efficace de Monsieur MORIGNAT dans le domaine des techniques de diffraction des rayons X.

Je remercie également Messieurs les Professeurs BRENET, SCHWING et SCHUTZ ainsi que Monsieur LAURENT, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

o

o o

o

TABLE DES MATIERES

Pages

AVANT-PROPOS 5

1 - GENERALITES 6
1.1. - Structures cristallines des hydroxydes de nickel..... 6
1.2. - Oxydation en milieu alcalin - Etat de valence 7
1.2.1. - Magnétochimie..... 7
1.2.2. - Analyse chimique..... 8
1.3. - Mécanisme électrochimique..... 9

2 - INTRODUCTION : PLAN DE L'ETUDE..... 15

3 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS D'OXYDATION SUR LA STRUCTURE DES HYDROXYDES DE NICKEL 16
3.1. - Préparation des électrodes..... 16
3.2. - Sélection des électrodes..... 16
3.3. - Essais effectués..... 17
3.4. - Résultats..... 17
3.5. - Discussion 22

4 - ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE L'HYDROXYDE γ NiOOH 26
4.1. - Préparation 26
4.2. - Etude thermogravimétrique..... 26
4.3. - Comportement électrochimique 27
4.4. - Discussion 29

5 - INFLUENCE DE L'ADDITION D'IONS ETRANGERS SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES HYDROXYDES de Ni 30
5.1. - Préparation des électrodes 30
5.2. - Analyse cristallographique 31
5.3. - Propriétés électrochimiques..... 32
5.4. - Discussion..... 38

./.

Pages

6 - ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DES HYDROXYDES DE NICKEL INFLUENCE DE L'HYDROXYDE DE COBALT 40

6.1 - Introduction 40

6.2. - Technique expérimentale..... 41

6.3. - Resultats 43

6.4. - Discussion 49

7 - STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES ALUMINATES DE NICKEL HYDRATES 50

7.1 - Introduction 50

7.2. - Préparation 51

7.3. - Propriétés physiques 52

7.3.1. - Etude thermogravimétrique..... 52

7.3.2. - Analyse par diffraction des rayons X 53

7.3.3. - Mesures de densité 60

7.4. - Etude des propriétés électrochimiques 62

7.4.1. - Relation entre la capacité électrochimique et le pourcentage de nickel..... 62

7.4.2. - Courbes intensité-potentiel..... 64

7.4.3. - Variation de poids d'une électrode au cours de l'oxydo-réduction 66

7.4.4. - Caractéristiques énergétiques..... 68

7.5. - Conclusions..... 71

8 - CONCLUSION GENERALE 75

9 - BIBLIOGRAPHIE 78

./.

AVANT-PROPOS

Les découvertes de JUNGNER et d'EDISON au début de ce siècle ont attiré l'attention sur les possibilités d'emploi des systèmes électrochimiques réversibles à électrode positive à base d'hydroxyde de nickel. EDISON avait mis au point, dès cette époque, une technique qu'il est encore difficile d'améliorer de nos jours ; son but était d'obtenir des accumulateurs ne présentant pas certaines limitations d'utilisation des accumulateurs au plomb, telles que : faible durée de vie, résistance mécanique insuffisante.

La diffusion de l'accumulateur au nickel a toujours été ralentie par son prix assez élevé et, malgré ses qualités exceptionnelles, l'accumulateur au plomb est encore à l'heure actuelle largement plus utilisé.

Des études récentes sur les accumulateurs alcalins nickel-cadmium ont conduit à la réalisation de générateurs électrochimiques présentant des qualités nouvelles :

- résistance interne très faible, d'où possibilité de décharges rapides
- possibilité de fonctionnement en éléments étanches par suite de la recombinaison des gaz se dégageant principalement en fin de charge.

Ces générateurs électrochimiques, malgré un prix plus élevé que les accumulateurs alcalins traditionnels, permettent de surclasser nettement l'accumulateur au plomb pour de nombreuses applications.

De nouveaux progrès pourront être encore réalisés par l'étude physico-chimique des mécanismes regissant le fonctionnement de ce système électrochimique ; nous allons aborder plus spécialement l'étude de l'électrode positive et nous tenterons d'améliorer ses performances par additions d'ions métalliques étrangers.

./.

I - GENERALITES

De nombreuses études physicochimiques ont été effectuées afin de déterminer les processus réactionnels de l'électrode à base d'hydroxydes de nickel. Nous en ferons la synthèse en passant en revue les principales propriétés de ces composés.

1.1. - Structures cristallines des hydroxydes de nickel

De nombreux auteurs, parmi lesquels FEITKNECHT (1), GLEMSER, EINERHAND (2) et BODE (3), ont étudié les différents oxydes qu'ils ont pu identifier sans ambiguïté.

Dans le tableau n°1, nous avons regroupé pour chacune des différentes phases cristallines, le système cristallin, la valeur des paramètres a, b et c en Angströms, ainsi que les références correspondantes.

TABLEAU N°1

	Système	a	b	c	Références
(β) $Ni(OH)_2$	hexagonal	3,14		4,60	(2)
(α) $3Ni(OH)_2, 2H_2O$	"	5,34		8,09	(3)
$Ni_3O_2(OH)_4$	"	3,04		4,82	(2)
$4Ni(OH)_2$, NiOOH	"	3,07		23,20	(2)
$4Ni(OH)_2$, NiOOH	orthorhombique	15,4	3,07	4,60	(1)
(β) NiOOH	hexagonal	2,82		4,85	(2)
(γ) NiOOH	"	2,82		20,65	(2)
(γ) NiOOH	orthorhombique	13,8	2,82	4,40	(1)

Si l'on considère les transformations de l'hydroxyde de nickel lors de la charge, c'est-à-dire lors de l'oxydation d'une électrode, nous constatons que nous avons une réaction topochimique en phase solide homogène correspondant à :

$$Ni(OH)_2 \longrightarrow NiOOH$$

./.

On peut donner à cette phase la formule $NiO_x (OH)_{2-x}$ préconisée par BODE, x pouvant prendre des valeurs supérieures à 1.

FEITKNECHT (1) et récemment TUOMI (4) signalent, dans certains cas, la formation en cours d'oxydation de

4 $Ni(OH)_2$, NiOOH puis de γ NiOOH (que TUOMI appelle phase α).

Cet oxyde contiendrait une forte proportion de nickel de valence 4.

Comme nous venons de le voir par diffraction des rayons X, nous obtenons de précieux renseignements sur la structure des hydroxydes de nickel ; malheureusement, son application de heurte à certaines difficultés dans le cas du nickel tétravalent.

1.2. - Oxydation en milieu alcalin - Etats de valence du nickel

Le degré d'oxydation des hydroxydes de nickel étant en relation directe avec la valence du nickel, il semble donc particulièrement intéressant d'étudier le comportement magnétique de ces composés et de compléter notre information par des analyses chimiques.

1.2.1. - Magnétochimie

Cette méthode peu usitée peut se révéler dans certains cas comme un moyen d'investigation intéressant. Bien qu'un travail considérable ait été effectué sur la composition et la structure des hydroxydes de nickel, aucune recherche systématique n'a encore été faite en considérant leurs propriétés magnetiques. On ne remarque que les travaux de VEIL (5) en 1925 et 1926 sur l'évolution de l'hydroxyde de nickel au sein de l'eau, ceux de BHATNAGAR et BAL (6) en 1934, de SHIMONURA (7) et enfin plus récemment ceux de RICHARDSON (8) et surtout de LABAT (9). Ce dernier a étudié les hydroxydes de nickel préparés chimiquement à différents taux d'oxydation ainsi que les produits formés pendant l'oxydation et la réduction électrochimique de l'électrode de nickel.

./.

Les résultats de cette étude nous conduisent à penser que l'oxydation électrochimique donne tout d'abord Ni^{4+} qui, pendant la charge, réagit en partie sur Ni^{2+} pour donner une faible quantité de Ni^{3+} ou bien se décompose partiellement en Ni^{3+}. Ce résultat est en parfait accord avec les hypothèses de FOERSTER (10), de GLEMSER et EINERHAND (2) et de TUOMI (4) et se rapproche de celles de BRIGGS et ses collaborateurs qui pensent que dans l'électrode chargée le nickel existe dans ses trois états de valence, mais que l'oxydation se fait en deux étapes distinctes : passage de Ni^{2+} à Ni^{3+} puis passage de Ni^{3+} à Ni^{4+}. Cette étude montre également qu'au cours de la réduction électrochimique Ni^{4+} et Ni^{3+} sont réduits simultanément le rapport $\frac{Ni^{3+}}{Ni^{4+}}$ restant constant pendant toute la décharge tout en étant supérieur au rapport $\frac{Ni^{3+}}{Ni^{4+}}$ relatif à la charge.
La magnétochimie, de plus, a permis de différencier les cinétiques des réactions d'oxydation suivant les densités de courant ; plus le régime de charge, c'est-à-dire d'oxydation, est élevé, plus le passage de Ni^{3+} à Ni^{4+} est direct. Ceci semble en accord avec les explications données par TUOMI.

1.2.2. - Analyse chimique

L'étude des hydroxydes de nickel ne peut être complète sans une détermination du rapport Ni réductible sur Ni total présent dans l'électrode. Aussi, citerons nous les méthodes chimiques les plus habituellement utilisées pour obtenir ce résultat : le dosage du nickel réductible peut se faire par iodométrie classique ou par la méthode de l'oxyde arsénieux avec titration de l'excès de réactif par le permanganate.

Le nickel total est ensuite dosé :

- soit par électrolyse
- soit par cyanométrie
- soit à l'aide de la diméthylglyoxime.

Ces méthodes analytiques permettent de déterminer un rapport $\frac{O}{Ni}$ pour les différentes phases du processus d'oxydo-réduction électrochimique :

- à l'état réduit
  - avant toute oxydation de la matière active, on obtient pour ce rapport une valeur de 1 correspondant à $Ni(OH)_2$ ert.
  - après quelques cycles d'oxydo-réduction, il a été constaté en pratique que le rapport $\frac{O}{Ni}$ ne revient pas à 1, mais reste voisin de 1,10 (de 1,07 à 1,17) correspondant à un hydrate noir de formule $4\ Ni(OH)_2$, NiOOH.
- à l'état oxydé, après formation de la matière active, les valeurs oscillent entre 1,45 et 1,80 suivant les vitesses d'oxydation électrochimique et les concentrations des solutions d'hydroxyde de potassium.

1.3. Mécanismes électrochimiques

La chimie des oxydes et hydroxydes de nickel et leur comportement électrochimique en solutions alcalines ont fait l'objet de nombreuses recherches, restées longtemps assez contradictoires.

Comme nous l'avons vu précédemment (§ 1.1) différents oxydes ont ainsi été formulés et nous ne retiendrons que ceux dont la structure cristalline a pu être établie. De plus, l'existence d'un composé tétravalent du nickel a été étayée par de nombreuses recherches effectuées principalement par ZEDNER (12) et FOERSTER (10) qui, dès le début du siècle, avaient admis la formation de NiO_2, puis par BESSON (13), GLEMSER et EINERHAND (12), BRIGGS, JONES et WYNNE JONES (11), BODE (3) et plus récemment par LABAT (9) et TUOMI (4).

En comparant le potentiel, dans une solution concentrée d'hydroxyde de potassium, d'une électrode chargée électrochimiquement et d'une électrode oxydée chimiquement, ZEDNER conclut à la présence de sesquioxydes hydratés de nickel (Ni_2O_3, $3\ H_2O$ et Ni_2O_3, $6\ H_2O$) à l'état chargé dans les électrodes positives des accumulateurs.

./.

Il propose la réaction de charge et de décharge suivante :

$$Ni_2O_3, 3\,H_2O + 4\,H_2O + 2e \rightleftarrows 2\,Ni(OH)_2, 2\,H_2O + 2\,OH^-$$

La courbe représentant la variation du potentiel de l'électrode de nickel en fonction du temps de décharge, à intensité constante, présente différents stades : tout d'abord on constate une décroissance relativement rapide du potentiel, suivie d'une stabilisation sur un palier, et en fin de décharge un second palier situé aux alentours de 0V par rapport à l'électrode à hydrogène : ZEDNER attribuait ce deuxième palier à la présence de graphite dans ses électrodes, graphite sur lequel l'oxygène adsorbé pouvait être réduit.

La première partie de la courbe de décharge à décroissance rapide était expliquée par cet auteur par une dilution de l'électrolyte de l'électrode positive, dilution obtenue pendant l'oxydation de l'électrode. FOERSTER reprenant les travaux de ZEDNER, analysa la composition des plaques positives chargées et trouva un rapport $\frac{O}{Ni}$ variant de 1,53 à 1,56. Il attribua l'oxygène excédentaire par rapport à la formule Ni_2O_3 à la formation d'une petite quantité de peroxyde NiO_2 dont l'instabilité expliquerait le dégagement d'oxygène au repos et la chute rapide de potentiel se produisant au début de la décharge.

Depuis FOERSTER, de nombreux auteurs, comme ERSHLER et ses collaborateurs (14) ainsi que GLEMSER, EINERHAND (2), BRADSHAW (15) puis BRIGGS, JONES et WYNNE JONES (11), OKADA (16) et enfin FALK (17), puis KOBER et AIA (18) ont étudié les produits formés pendant l'oxydation et la réduction de l'électrode de nickel.

./.

La synthèse des résultats de ces différentes études a été faite par POURBAIX et ses collaborateurs (19) qui ont établi les diagrammes potentiel-pH du système nickel-eau à 25°C, ce qui leur a permis de donner une interprétation théorique du phénomène d'oxydo-réduction électrochimique de l'électrode de nickel. Pendant l'oxydation le potentiel de l'électrode atteint 0,6 V environ (par rapport à l'E.N.H.), lorsque celle-ci se couvre de peroxyde NiO_2 ; puis, quand le courant de charge est arrêté, NiO_2, très instable se décompose rapidement en sesquioxyde de formule NiOOH et oxygène. Le potentiel de l'électrode prend alors la valeur de 0,48 V correspondant à la réaction :

$$3\ NiOOH + H^+ + e \rightarrow Ni_3O_2(OH)_4$$

Lorsque le peroxyde est complètement décomposé, l'anode est couverte d'un mélange de sesquioxyde et d'oxyde Ni_3O_4 correspondant à l'hydrate $Ni_3O_2(OH)_4$

- Si nous procédons à une réduction lente, la transformation de NiOOH en Ni_3O_4 hydraté se fait à un potentiel de 0,48 V environ. Quand le sesquioxyde est complètement transformé en Ni_3O_4, celui-ci se réduit en $Ni(OH)_2$ et le potentiel devient stable à + 0,07 V, restant à cette valeur jusqu'à ce que la transformation de Ni_3O_4 en $Ni(OH)_2$ soit complète.

$$Ni_3O_2(OH)_4 + 2\ H^+ + 2\ e \rightarrow 3\ Ni(OH)_2$$

- Si au contraire nous procédons en décharges rapides ou plus rapides, Ni_3O_4 n'apparaît pas : il y a réduction directe du sesquioxyde en $Ni(OH)_2$.

./.

En résumé, les différentes méthodes physico-chimiques utilisées ont permis de démontrer l'existence du sesquioxyde de nickel NiOOH à l'état chargé et de $Ni(OH)_2$ à l'état déchargé. La présence de NiO_2 et de $Ni_3O_2(OH)_4$ est par contre mise en doute par plusieurs auteurs qui pensent à une adsorption d'oxygène par la matière active.

L'emploi d'une méthode magnétique a permis à LABAT de prouver l'existence à l'état chargé dans certaines conditions de nickel tétravalent ainsi que la présence à l'état déchargé d'un oxyde de formule indéterminée, voisin de Ni_3O_5 ou Ni_2O_4H, plutôt que la présence d'une quantité d'oxygène adsorbé sur la matière.

KORNFEIL (20) après une analyse très minutieuse du processus d'oxydo-réduction de l'électrode de nickel, a proposé l'équation suivante :

$$2\ NiOOH^{*} + 2\ H_2O + 2\ e \rightarrow 2\ Ni(OH)_2^{*} + 2\ OH^{-} + 1{,}16\ H_2O + 0{,}067\ KOH$$

SALKIND et BRUINS (21), dans un travail effectué à peu près à la même époque, ont trouvé des résultats équivalents. Dans cette équation, les hydroxydes $Ni(OH)_2^{*}$ et $NiOOH^{+}$ sont hydratés et l'oxyde chargé contient en plus de faibles quantités d'hydroxyde de potassium adsorbées, comme l'avaient prévu ERSHLER et ses collaborateurs (14) ainsi que BRADSHAW (15). Cette équation peut être considérée comme l'image moyenne de la réaction dans l'électrode mais ne rend pas compte de la présence de nickel à la valence 4, comme nous l'avons dit précédemment. De plus, cette équation ne souligne pas la possibilité de réduction et d'oxydation des hydrates de nickel en phase homogène. L'étude par diffraction des rayons X montre en effet un passage continu de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ vers β NiOOH en passant par un stade intermédiaire $Ni_3O_2(OH)_4$ et non un mélange des différents constituants qui ferait apparaître les raies de chacun d'eux. Cette interprétation montre la validité de la théorie de BODE qui pense que le passage du nickel bivalent au nickel trivalent s'effectue au sein d'une même phase $Ni\ O_x\ OH_{(2-x)}$ ou x varie de 0 à 1, la limite supérieure pouvant toutefois prendre une valeur supérieure à 1.

./.

La réaction pourrait alors s'écrire :

$$NiO_x\ OH_{(2-x)} + d\,x\ H_2O + d\,x\ e \rightarrow NiO_{(x-d\,x)}\ OH_{2-(x-d\,x)}$$

afin de tenir compte :

- d'une part, des degrés d'oxydation moyens du nickel supérieurs à 3 c'est-à-dire correspondant à un niveau $\frac{O}{Ni}$ supérieur à 1,5
- d'autre part, de l'oxydo-réduction des hydrates en phase homogène.

D'après ce que nous venons de voir,

- d'une part, il semble possible d'obtenir en cours de charge des oxydes de nickel supérieurs où le Ni serait à une valence supérieure à 3 correspondant à des rapports $\frac{O}{Ni}$ supérieurs à 1,5,
- d'autre part, ces oxydes sont très instables.

C'est pourquoi, après plusieurs chercheurs, parmi lesquels nous citerons TICHENOR (22) DORAN (23), LUKOVTSEV (24) et dernièrement CASEY et ses collaborateurs (25), nous avons essayé de modifier les propriétés semi-conductrices des oxydes de nickel par addition d'ions étrangers.Par exemple, l'accroissement de conductivité de l'oxyde et la vitesse de diffusion des protons dans ces oxydes augmentera le niveau d'oxydation possible et le rendement de la réduction, c'est-à-dire augmentera le taux d'utilisation des matières actives de l'électrode de nickel.

La conductivité et la vitesse de diffusion de la matière dans la phase solide (ainsi que les autres propriétés des semi-conducteurs) ne dépendant pas uniquement de la température, mais aussi de la présence de différents défauts dans la structure périodique du réseau de l'oxyde, on conçoit que l'introduction d'ions étrangers dans le réseau revête alors une grande importance.En conséquence, l'addition d'impuretés doit être une

./.

methode efficace pour modifier la semi-conductibilité, donc les propriétés électrochimiques des oxydes. L'état actuel de la théorie de la semi-conductibilité ne permet pas de donner une explication complète, ni de prévoir l'influence d'une impureté sur les propriétés d'un semi-conducteur. Cependant à l'aide de cette théorie, il est possible de connaître le sens de l'influence d'une impureté particulière sur la conductivité et sur la vitesse de diffusion dans la phase solide, suivant l'état de charge des cations de l'oxyde et de l'impureté et aussi suivant le type de conductivité de l'oxyde, c'est-à-dire la nature des principaux porteurs de courant : ions, électrons libres ou défauts électroniques positifs. Par exemple, si une impureté comportant une charge positive inférieure à la charge positive de l'oxyde principal est introduite dans un oxyde de conductivité du type n, la conductivité diminuera et la vitesse de diffusion dans la phase solide augmentera, ces conclusions étant inverses dans le cas des oxydes de conductivité du type p. On doit rappeler que l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ est un semi-conducteur du type p, tandis que l'hydroxyde supérieur de nickel est un semi-conducteur du type n. Comme le comportement de l'électrode de nickel est principalement déterminé par les propriétés de NiO_2 pendant la charge, en examinant l'influence des impuretés sur les propriétés de l'électrode, on pourra considéréer que ces oxydes actifs fonctionnent comme des semi-conducteurs de type p en réduction et de type n lors de l'oxydation.

2°) INTRODUCTION : PLAN DE L'ETUDE

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, l'influence de la structure cristalline des hydroxydes de nickel sur leurs propriétés électrochimiques est telle, que nous avons voulu étudier, dans la première phase de notre travail, les effets des conditions électrochimiques d'oxydation sur la structure des hydroxydes de nickel exempts d'ions étrangers.

Ayant remarqué le rapport existant entre la forme cristalline "γ" et le niveau d'oxydation élevé du nickel dans l'hydroxyde de nickel, nous avons préparé ce composé pour mieux connaître ses propriétés physicochimiques. Ces connaissances de base étant acquises, nous avons alors préparé différents hydroxydes mixtes de nickel et de métaux étrangers, ceux-ci étant choisis en fonction et de la compatibilité de leurs rayons ioniques avec Ni^{2+} et de leurs valences. L'étude générale des propriétés structurales et physico-chimiques de ces composés nous a conduits à sélectionner alors les hydroxydes mixtes dont les caractéristiques électrochimiques semblaient les plus intéressantes (hydroxydes de Ni et Co, et principalement hydroxydes de Ni et aluminium).

L'intérêt de l'addition de cobalt à l'hydroxyde de nickel étant connu depuis EDISON et son utilisation effective depuis 1950 environ, nous nous sommes contentés de comparer les énergies d'activation des réactions de décomposition des hydroxydes supérieurs de nickel sans additif et de nickel additionné de cobalt.

Une étude plus complète des propriétés structurales et physicochimiques des aluminates de nickel nous a conduits d'une part à confirmer qu'il n'existait une relation entre la structure cristalline (type "γ") et l'état d'oxydation supérieur des ions nickel (valence 4) et d'autre part qu'il était possible d'augmenter par l'addition d'aluminium l'écart entre les niveaux oxydé et réduit de l'hydroxyde de nickel, ce qui en pratique permettrait d'améliorer le rendement électrochimique de l'électrode de nickel des accumulateurs alcalins sans en modifier sensiblement le prix de revient.

3 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS D'OXYDATION SUR LA STRUCTURE DES HYDROXYDES DE NICKEL

3.1. - Préparation des électrodes

Les essais ont tous été effectués sur des électrodes obtenues par frittage de poudre de nickel d'origine "Carbonyl" sur un feuillard d'acier nickelé en atmosphère réductrice ; puis par imprégnation avec des solutions de nitrate de nickel et précipitation en solution alcaline pour obtenir l'hydroxyde de nickel.

Les caractéristiques de ces électrodes étaient les suivantes :

largeur	: 40 mm	poids de Ni fritté	: 2,0 g
longueur	: 50 mm	" d'hydroxyde de Ni	: 3,3 g
épaisseur	:0,9 mm	capacité restituée au régime de 1 heure	: 750 mAh

3.2. - Sélection des électrodes

Les électrodes ont été choisies en fonction de l'homogénéité du support poreux de nickel, du taux d'imprégnation d'hydroxyde de nickel et de son état cristallin.

La sélection était effectuée à l'aide des mesures obtenues par diffraction des rayons X :

- dimensions moyennes des cristallites de nickel et d'hydroxyde de nickel,
- rapport des intensités relatives des raies du nickel et de l'hydroxyde,
- caractéristiques cristallographiques de l'hydroxyde de Ni : détermination du paramètre c.

./.

3.3. - Essais effectués

Les électrodes ont été chargées dans des solutions d'hydroxyde de potassium de concentrations N, 5 N et 10 N avec des courants d'intensité de 75 et 750 mA puis examinées par diffraction des rayons X après charge des quantités suivantes : C/4, C/2, 3C/4, C, 2C, 4C et 10C (C = 750 mAh).

Après la charge les électrodes ont été lavées rapidement dans de l'eau distillée glacée puis essorées et immédiatement examinées à l'aide d'un diffractomètre de rayons X Philips PW 101 en employant la radiation K_α du cuivre dans les conditions suivantes :

tension 40 kV
courant 20 mA

Le but de ce travail était de suivre la conversion de $Ni(OH)_2$ en γNiOOH et l'évolution de βNiOOH et γNiOOH pendant la charge de l'électrode. Les phases existantes étaient identifiées sur un premier diagramme obtenu avec une vitesse de balayage d'un demi degré par minute pour l'angle 2 θ. L'évolution de chaque phase était suivie par un balayage plus lent, 1/8 de degré par minute pour 2 θ pour les raies

001 β NiOOH
003 γ NiOOH
220 Ni

3.4 - Résultats

3.4.1. - Formation de γ NiOOH

Les phases existantes observées en fonction des différentes conditions de charge exposées ci-dessus sont données dans le tableau N°2.

TABLEAU N° 2

Quantité d'électricité chargée		C/4	C/2	3C/4	C	2C	4C	10C
Intensité de charge	Concentration de la solution de KOH							
75 mA	1 N	β	β	β	β	β	β	β
75 mA	5 N	β	β	β	β	β	β	β+γ
75 mA	10 N	β	β	β	β+γ	β+γ	γ	γ
750 mA	1 N	β	β	β	β	β	β	β
750 mA	5 N	β	β	β	β	β	β+γ	β+γ
750 mA	10 N	β	β+γ	β+γ	β+γ	β+γ	β+γ	γ

On peut remarquer que dans une solution de faible concentration (1 N) quel que soit le régime de charge, seule la phase β est présente, la réaction s'effectue en phase homogène.

La formation de γ NiOOH est liée à la fois à la concentration de l'électrolyte et au régime de charge. Plus la concentration et l'intensité du courant sont élevées plus la phase γ NiOOH se forme rapidement.

Le rapport des intensités de raies des phases observées à l'état chargé peut être calculé par une étude détaillée des intensités des raies.

Les variations de ce rapport en fonction de la quantité d'électricité chargée ont été suivies dans les conditions opératoires suivantes :

- solution d'hydroxyde de potassium : 10 N
- intensité de charge : 75 et 750 mA.

Les résultats sont reportés sur la figure 1.

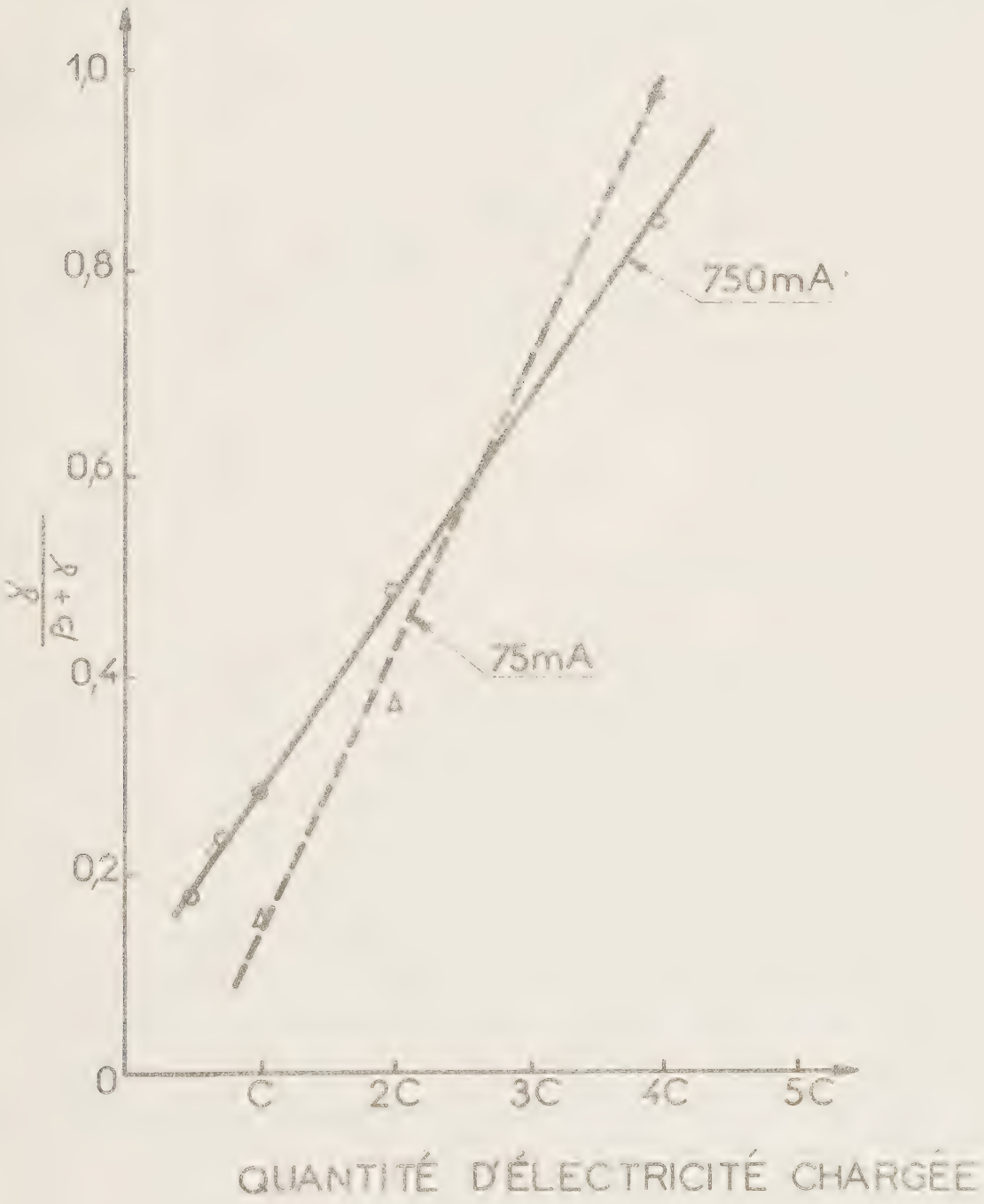

1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
$\frac{\gamma}{\beta+\gamma}$
750mA
75mA
C
2C
3C
4C
5C
QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ CHARGÉE

Fig:1

On peut remarquer que le rapport $\frac{\gamma}{\beta+\gamma}$ croît jusqu'à 4 C d'une façon linéaire. La différence entre les deux régimes de charge se traduit uniquement par une différence de la pente des droites.

La formation de $\gamma NiOOH$ s'effectue plus tôt pour le régime rapide mais la quantité de $\gamma NiOOH$ formée à la surface de l'électrode s'accroît plus rapidement à bas régime.

D'après l'expression générale établie par KLUG et ALEXANDER (26) et sur laquelle est basée la théorie d'analyse quantitative par diffraction des rayons X, qui donne l'intensité du rayonnement diffracté par les plans du réseau d'une poudre cristalline, il est possible de dire que la concentration de γ NiOOH est directement proportionnelle au rapport que nous avons étudié.

3.4.2. - Variation de β NiOOH

Les caractéristiques cristallographiques de l'hydroxyde de nickel et plus spécialement le paramètre c, varient au cours de l'oxydation de l'électrode. Nous avons étudié les variations de ce paramètre en fonction de la quantité d'électricité chargée. Les résultats sont reportés sur la figure 2.

On peut remarquer que cette variation est très importante au début de la charge et qu'elle diminue au fur et à mesure de la surcharge de l'électrode. Toutes les courbes sont semblables exceptées celles correspondant au régime élevé à haute concentration de l'électrolyte (750 mA, 10 N), où l'on peut constater que la phase β reste invariable entre C/4 et C tandis que la quantité de $\gamma NiOOH$ augmente en proportion de la capacité chargée dans cet intervalle.

./.

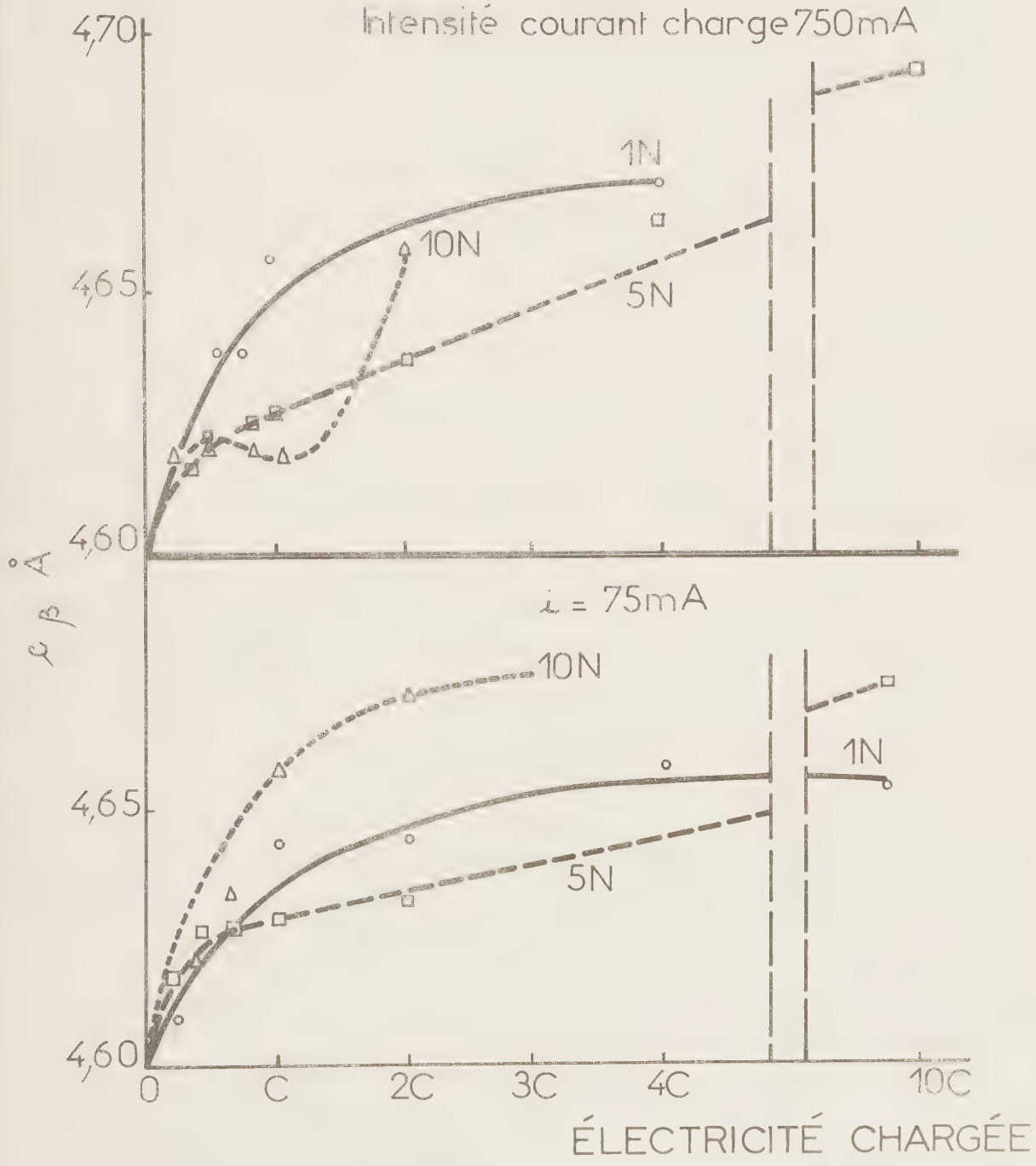

Intensité courant charge 750mA
4,70
4,65
4,60
1N
10N
5N
ρ β Å
i = 75mA
10N
1N
5N
4,65
4,60
0
C
2C
3C
4C
10C
ÉLECTRICITÉ CHARGÉE

Fig:2

3.4.2. - Variation de γNiOOH

Dans une étude préalable, nous avons pu remarquer que le réseau de la phase γ se modifiait légèrement en fonction du degré d'oxydation de l'hydroxyde de nickel.

Nous avons alors mesuré les valeurs du paramètre c de la phase γ dans les mêmes conditions que précédemment.Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N°3.

Quantité d'électricité chargée		C/2	3C/4	C	2C	4C	10C
Intensité de charge	Concentration de la solution KOH						
75 mA	10 N			21,0576	21,0576	21,0576	21,3273
750 mA	10 N	21,0576	21,0576	21,0576	21,0576	21,0576	21,0576

TABLEAU N°3

On peut remarquer que le paramètre c de la phase γ NiOOH est le même quel que soit le régime d'oxydation et reste constant pendant la formation même de cette phase.Par contre, quand l'électrode ne comprend que γ NiOOH en surface (i = 75 mA 10 C) la valeur du paramètre c augmente.

3.5. - Discussion des résultats

Les observations faites par diffraction des rayons X sur des électrodes de nickel à différents régimes d'oxydation et dans des solutions d'hydroxyde de potassium de concentrations variables, ne nous donnent des indications que sur les composés existant à la surface de l'électrode jusqu'à une profondeur de 5.10^{-2} mm.

./.

L'influence de la concentration de la solution d'hydroxyde de potassium sur la formation de la phase $\gamma NiOOH$ et, dans une mesure moindre, l'effet de la vitesse d'oxydation ont été établis.

Si nous considérons, d'une façon plus précise, non plus la concentration au sein de l'électrolyte, mais dans les pores de l'électrode, nous devons mettre en jeu les phénomènes suivants :

- d'un côté, la migration des ions due au champ électrique ainsi que l'effet s'y opposant, c'est-à-dire la diffusion,
- et de l'autre, l'adsorption due aux propriétés acides de NiOOH.

Si nous nous référons aux travaux de KORNFEIL (20) et de BODE (3) une évolution de KOH semble s'effectuer au cours de la décharge de NiOOH en $Ni(OH)_2$ et en second lieu des ions K^+ sont introduits dans le réseau de γ NiOOH.

D'une façon plus précise, BODE et ses collaborateurs pensent que la charge s'effectuerait suivant deux réactions simultanées :

a) réaction $\beta - \beta$, sans introduction de potassium dans le réseau

$$(\beta)\ Ni(OH)_2 \rightarrow \beta NiOOH$$

b) réaction $\alpha - \gamma$, avec introduction de potassium dans le réseau

$$(\alpha)\ 3\ Ni(OH)_2,\ 2\ H_2O \rightarrow \gamma\ (Ni_3O_3(OH)_3)\ (OH)_2\ K$$

Les valeurs d'oxydation maximales étant de 1,50 pour le β NiOOH et de 1,63 pour le composé γ.

./.

L'influence de la concentration de la solution électrolytique d'hydroxyde de potassium sur la formation de ce composé γ s'explique alors aisément. Corrélativement, nous avons pu noter un fort accroissement du volume des hydroxydes de nickel.

Si ces effets sont dus au phénomène de transport d'ions, il peut résider une apparente contradiction, qui est levée si l'on considère l'absorption d'hydroxyde de potassium dans $Ni(OH)_2$ et les propriétés acides de NiOOH qui tendent à fixer le potassium et combattent ainsi l'effet de la migration.

Pour un régime rapide d'oxydation (750 mA), l'électrode travaille principalement en surface et l'apparition de la phase γ pour de plus faibles quantités d'électricité chargées que dans le cas d'une oxydation lente (75 mA) s'explique simplement (figure 1). D'un autre côté, la diffusion compense à un degré moindre l'effet de dilution dû à la migration des ions. Ces deux phénomènes expliquent les différences de pentes des droites tracées sur la figure 1 durant l'oxydation à deux régimes différents.

./.

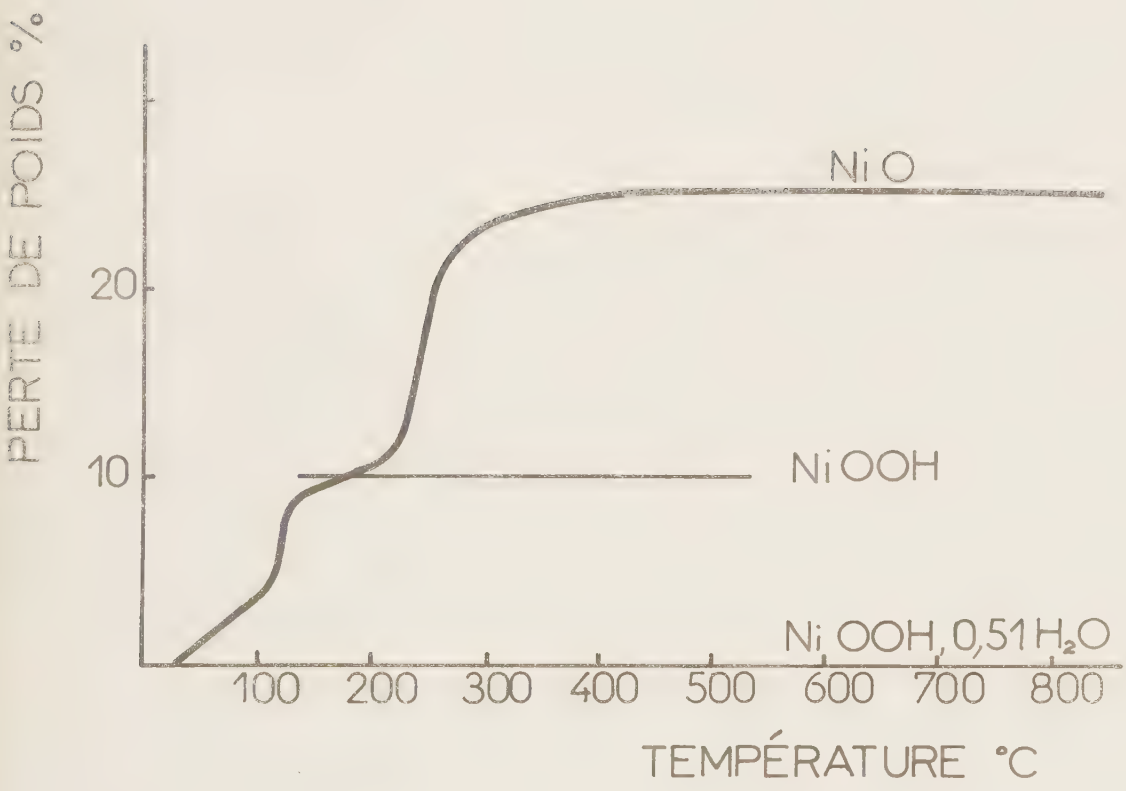

PERTE DE POIDS %
20
10
Ni O
Ni OOH
Ni OOH, 0,51 H₂O
100
200
300
400
500
600
700
800
TEMPÉRATURE °C

Fig:3

4 - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HYDROXYDE γ NiOOH

Après avoir étudié les conditions pratiques (concentrations de l'électrolyte, intensité du courant d'oxydation) qui permettent d'obtenir la formation d'une structure cristalline particulière (type "γ") de l'hydroxyde de nickel favorable à une oxydation plus poussée de ce composé et correspondant à l'insertion d'ions potassium dans le réseau, nous analyserons rapidement quelques propriétés de l'hydroxyde γNiOOH obtenu directement par voie chimique.

4.1. - Préparation

La méthode de préparation de l'hydroxyde γ NiOOH a été décrite par GLEMSER et EINERHAND (2). Par fusion dans un creuset de Ni de NaOH et Na_2O_2 puis hydrolyse, nous avons pu obtenir ce composé. L'attaque du nickel du creuset a été poursuivie pendant plusieurs jours ; le produit obtenu lavé avec soin était séparé des flocons de $Ni(OH)_2$ formés pendant l'hydrolyse puis séché sous vide. Les analyses chimiques et par diffraction des rayons X nous ont confirmé que l'hydroxyde obtenu avait une structure identique à celle du composé de GLEMSER et répondait à la formule NiOOH, $\frac{1}{2} H_2O$.

4.2. - Etude thermogravimétrique

L'enregistrement de la variation de masse au cours de la variation de température de l'échantillon d'hydroxyde γ a été réalisé à l'aide d'une thermobalance ADAMEL type TH 59 en atmosphère d'azote R à la vitesse de 30°C par heure.

La courbe de thermolyse est reproduite sur la figure 3.

La perte de poids totale, soit 26 pour cent du poids de l'échantillon peut se décomposer en deux stades :

./.

- Le premier stade correspond au départ de $\frac{1}{2}$ molécule d'eau, probablement de type zéolithique pour donner le composé anhydre NiOOH.

Une analyse chimique a montré que le taux d'oxydation n'était pas modifié après ce stade et par analyse aux rayons X nous avons pu constater que le diagramme correspondait toujours à γ NiOOH.

- Le deuxième stade est dû à une réduction et une déhydratation simultanée de γ NiOOH en NiO.

Au début, la perte de poids est rapide et l'on ne constate pas de variation de la structure cristalline, puis la vitesse de décomposition se ralentit et l'on assiste à un effondrement de la structure cristalline de la phase γ et passage à la structure cubique de NiO.

4.3. - Comportement électrochimique de γNiOOH

Une partie du produit préparé suivant la méthode de GLEMSER nous a servi à remplir un tube d'acier perforé puis nickelé, de couches de NiOOH alternées avec des flocons de nickel métal servant de conducteur électronique suivant la technologie de fabrication des électrodes tubulaires des accumulateurs traditionnels nickel-cadmium.

Un tube de 115 mm de hauteur et d'un diamètre de 4 mm contenait 9,48 g de mélange (8,76 g de γ NiOOH et 0,72 g de flocons de nickel) répartis en 278 couches.

Après un cycle de formation comprenant :

- une oxydation de 20 heures à une intensité de 200 mA suivie d'une
- réduction à 200 mA,

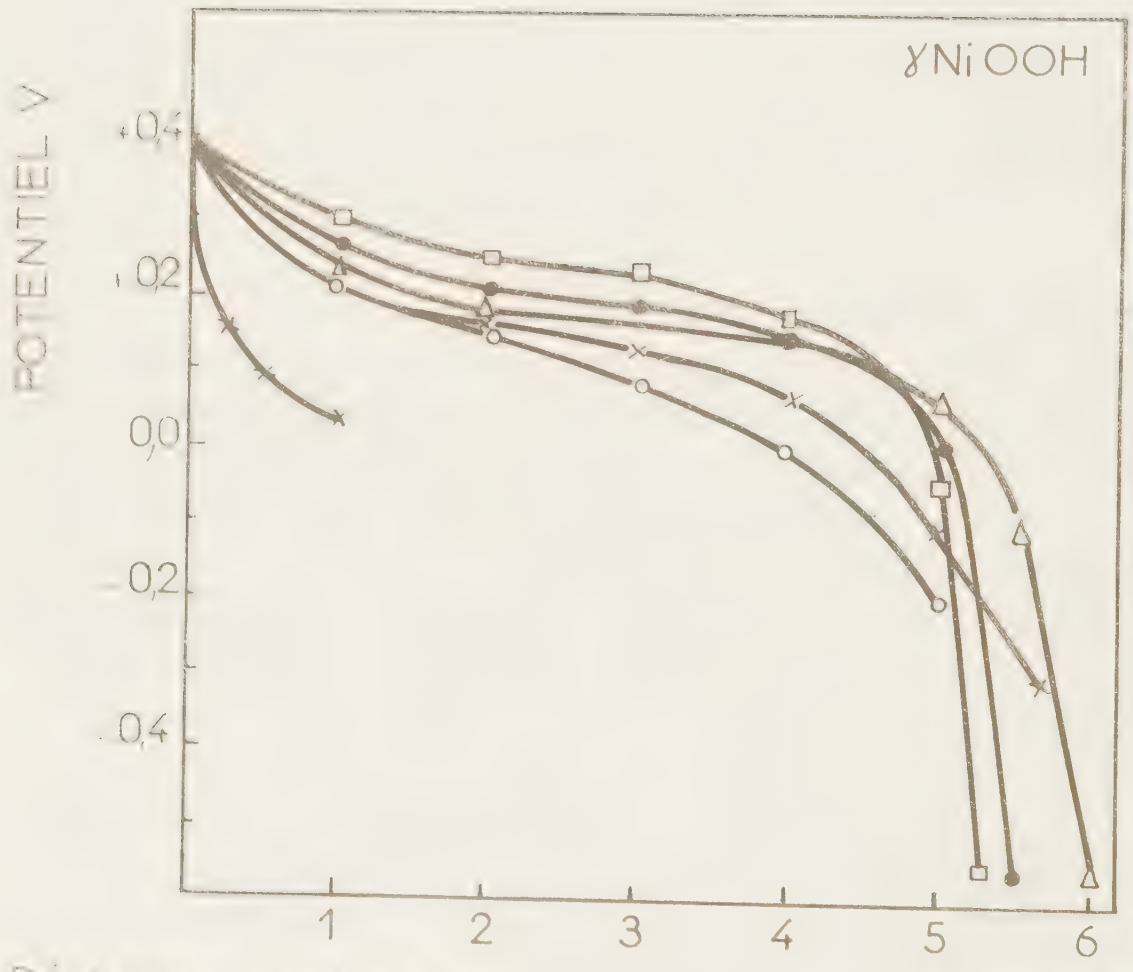
chaque cycle supplémentaire était effectué dans les conditions suivantes :

Oxydation : 15 heures à 200 mA

Réduction : à 200 mA jusqu'à ce que le potentiel par rapport à une électrode Hg-HgO (7 N KOH) soit de - 0,5 V.

Avant cyclage, le potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode (Hg-HgO, 7 N KOH) était de + 0,460 V puis la tension était mesurée pendant la décharge à courant constant de 200 mA jusqu'à 0,0 volt.

./.



× Décharge avant cyclage
○ 1ᵉcycle
+ 2ᵉcycle
△ 3ᵉcycle
● 4ᵉcycle
□ 5ᵉcycle

Fig:4

Les resultats sont regroupés sur la figure 4 avec ceux obtenus lors des cinq cycles de décharge suivants.

Nous pouvons remarquer que la capacité reste pratiquement constante et presque égale à 0,127 Ah par gramme de composé actif ; cette valeur est assez inférieure à celle obtenue dans le cas de l'utilisation de l'hydroxyde Ni $(OH)_2$ après charge normale (0,19 Ah/g).De plus, la perte de capacité de l'électrode chargée à base de γ NiOOH après quinze jours de repos à 50°C dans une solution d'hydroxyde de potassium 7 N a été plus importante que celle observée normalement avec les électrodes préparées à partir de Ni $(OH)_2$ puis chargées (40 pour cent contre 25 pour cent).

4.4. - Discussion

On peut remarquer que le potentiel de l'électrode lors de la réduction augmente au fur et à mesure des cycles ; ceci s'explique par une diminution de la résistance interne de l'électrode au cours de la formation électrochimique.

Cette hypothèse a pu être confirmée par des mesures réalisées sur une électrode de composition différente constituée d'un mélange peu résistant de γ NiOOH et de 30 pour cent de graphite.Dans ce cas, dès la première décharge, le potentiel de réduction atteint la valeur observée dans le cas precédent après le cinquième cycle de formation de l'électrode et ce potentiel reste constant lors des cycles suivants.

Une électrode semblable préparée par mélange de βNi $(OH)_2$ et de graphite dans les mêmes proportions a donné des résultats comparables ; d'une façon générale, ces deux types d'hydroxydes de nickel sans additif ne semblent pas pouvoir être distingués par leurs propriétés électrochimiques.Ce resultat est apparemment contradictoire avec les constatations que nous avons pu faire par ailleurs.En fait, il faut remarquer que l'hydroxyde γ NiOOH pur préparé par voie chimique ne contient pas d'ions étrangers dans son réseau comme c'était le cas pour le composé étudié dans le chapitre précedent, composé obtenu par oxydation électrochimique rapide dans une solution concentrée d'hydroxyde de potassium comme électrolyte.

./.

En conclusion, il s'avère que la structure type γ d'un hydroxyde de nickel n'explique pas seule le comportement électrochimique particulier (rendement énergétique plus élevé) de ce composé, et qu'il est nécessaire d'introduire des ions étrangers dans le réseau cristallin comme par exemple le potassium.

5) INFLUENCE DE L'ADDITION D'IONS ETRANGERS SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES HYDROXYDES DE NICKEL (27)

Après avoir étudié d'une part les conditions les plus favorables à la formation de l'hydroxyde de nickel de structure "γ" et d'autre part, le comportement de γNiOOH pur préparé par voie chimique, nous en avions deduit l'importance de l'introduction de l'ion potassium dans le réseau cristallin.

La phase suivante de notre travail a pour but d'étudier l'influence d'ions de valence et rayons ioniques différents introduits dans le réseau de l'hydroxyde de nickel.

5.1. - Préparation des hydroxydes

Les composés ont été préparés à partir de solutions mixtes de nitrate de nickel et de l'élément (Me) étranger (concentration 5 M en Ni + Me) coprécipitées dans des solutions d'hydroxyde de sodium (250 g/l) maintenues à 80°C.

Les solutions précipitées étaient agitées pendant une heure puis laissées au repos durant 48 heures. Les précipités obtenus étaient alors lavés à l'eau distillée jusqu'à disparition de l'alcalinité puis séchés dans de l'air sec à 80°C pendant 15 heures.

Cependant, dans certains cas, quelques légères modifications dans le mode opératoire ont dû être apportées : ainsi Si^{4+} a été précipité à l'aide d'une solution de métasilicate de sodium (d = 1,45) et d'hydroxyde de sodium à un pH aussi faible que possible, pour éviter une précipitation complète. D'un autre côté, dans le but d'obtenir des ions Mn^{4+} et Pb^{4+}

../..

nous avons ajouté un grand excès d'eau oxygénée à la solution mixte de nitrates.

Les compositions des solutions mixtes de nickel et d'ions étrangers correspondaient aux rapports atomiques suivants :

Me/Ni : 1/8 - 1/4 et 1/2

exceptionnellement dans le cas du résidu de terres rares Dydime, recommandé par CARSON (28), (Di^{3+}) : 1/100 - 1/20 - 1/10 et 1/4.

5.2. Analyse cristallographique

Tous les échantillons ainsi préparés ont été examinés par diffraction des rayons X (radiation Kα du cuivre).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau N°4, dans lequel les lettres α , β et γ correspondent respectivement aux structures des phases α 3 Ni $(OH)_2$, 2 H_2O - β Ni $(OH)_2$ et γ 4 Ni $(OH)_2$, NiOOH.

TABLEAU N°4

Me / Me/Ni	1/8	1/4	1/2	Observations
Co^{2+}	phase β			
Mg^{2+}	une ou deux phases β			
Mn^{2+}	phase β			(a)
Zn^{2+}	phase α	phases α et β		(b)
Pb^{2+}	amorphe			
Ba^{2+}	phase β + Co_3Ba			(c)
Fe^{3+}	phase γ			
Al^{3+}	phase γ			(e)
Di^{3+}	phase β	(de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{4}$)		(a)
Si^{4+}	phases β et γ			(a)
Mn^{4+}	amorphe			(d)
Pb^{4+}	amorphe			(d)

./.

(a) composés de moins en moins cristallisés au fur et à mesure de l'augmentation du taux d'ions étrangers.

(b) la phase α montre des défauts d'empilage

(c) la présence de carbonate est due à une carbonation partielle de la solution de soude de précipitation

(d) les solutions mixtes ont été précipitées en présence d'eau oxygénée pour tenter d'obtenir les valences les plus élevées des ions étrangers

(e) voir paragraphe 7.3.2.

On peut remarquer que les hydroxydes coprécipités avec des ions étrangers de valence 2 ont une structure du type β(exception faite pour le zinc).Au contraire, il semble que la structure γ se forme plus facilement dans le cas de la présence d'ions de valence plus élevée, dans la limité de compatibilité des valeurs des rayons ioniques.Ces conclusions sont en accord avec les idées déjà exprimées par FEITKNECHT (29).

5.3.- Propriétés électrochimiques

5.3.1. Technique expérimentale

Les essais ont été effectués d'une manière identique à ceux, décrits au paragraphe 3.2., relatifs à l'hydroxyde de nickel γ NiOOH.Des tubes d'acier perforé puis nickelé ont été remplis de couches laternées d'hydroxydes mixtes et de flocons de nickel. Les précipités d'hydroxydes mixtes étaient au préalable tamisés et seule la fraction comprise entre 100 et 400 μ conservée.

Ces tubes immergés dans des solutions d'hydroxyde de potassium de concentration 7N étaient chargés et déchargés suivant le programme ci-dessous :

./.

(1er cycle : charge 16 heures à 200 mA
)
(2ème cycle, 3ème et 4ème cycles
  5ème cycle : charge 15 heures à 100 mA

Toutes les décharges étaient effectuées à un courant constant de 200 mA.

Nos essais ont montré que la capacité des électrodes pouvait être considérée comme stabilisée après 5 cycles de formation.

Après la cinquième décharge, les électrodes tubulaires sont chargées à 100 mA pendant 15 heures et laissées au repos dans la solution d'hydroxyde de potassium 7 N à 50°C pendant 15 jours.

5.3.2. -Résultats

Les résultats des essais sont résumés dans les tableaux N°5 et 6 où nous avons reporté pour chaque ion étranger Me ajouté à l'hydroxyde de Nickel, le rapport Me/Ni, le poids d'hydroxyde contenu dans le tube, la capacité par gramme de matière active et par gramme de $Ni(OH)_2$ déduite de la courbe de décharge jusqu'au potentiel 0^V par rapport à l'électrode de référence Hg.HgO - 7 N KOH, ainsi que le potentiel de milieu de décharge, la capacité, et la variation de capacité après 15 jours de repos à 50°C dans 7N KOH.

./.

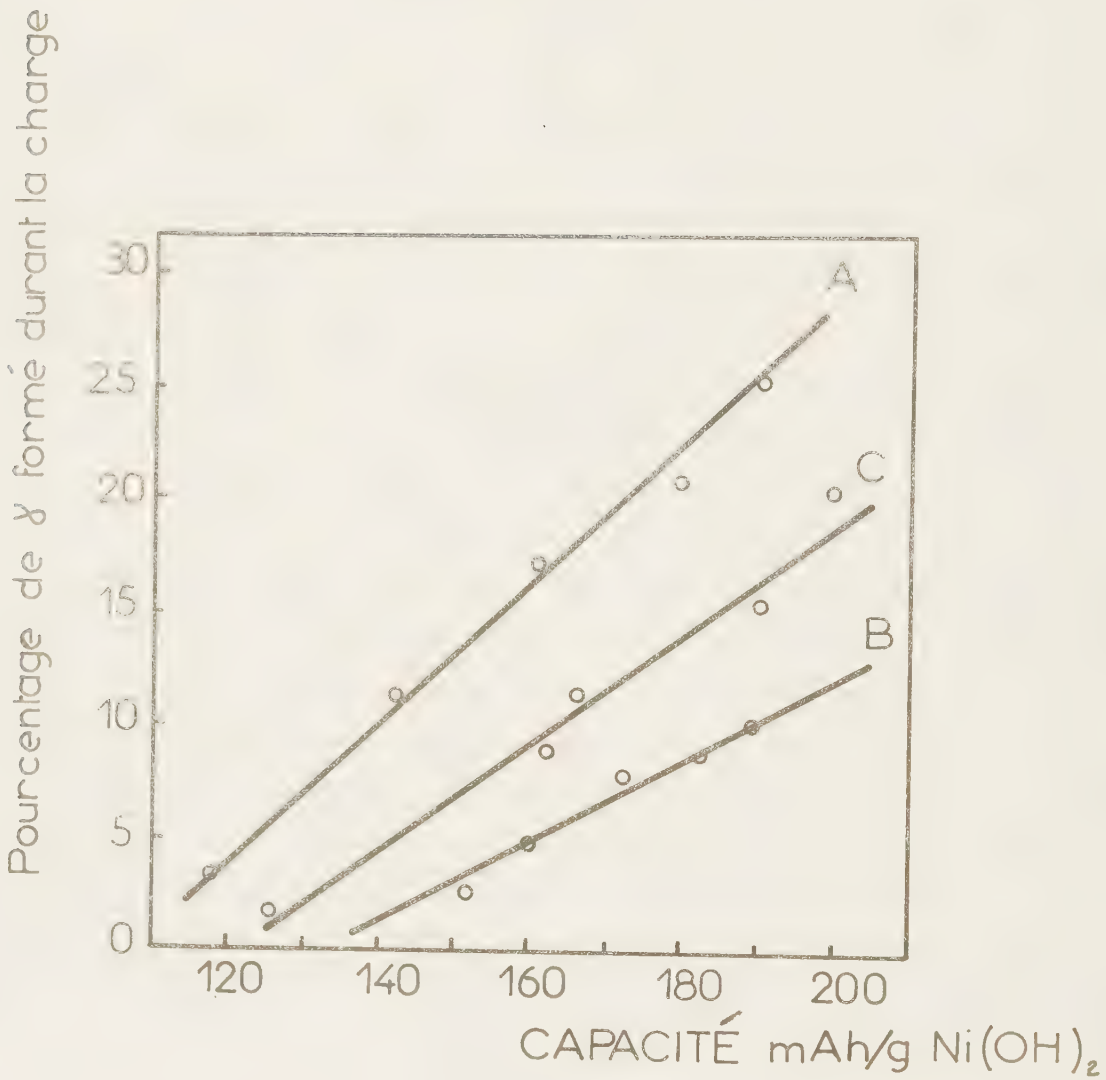

Pourcentage de γ formé durant la charge
30
25
20
15
10
5
0
120
140
160
180
200
A
B
C
CAPACITÉ mAh/g Ni(OH)2

Fig:5

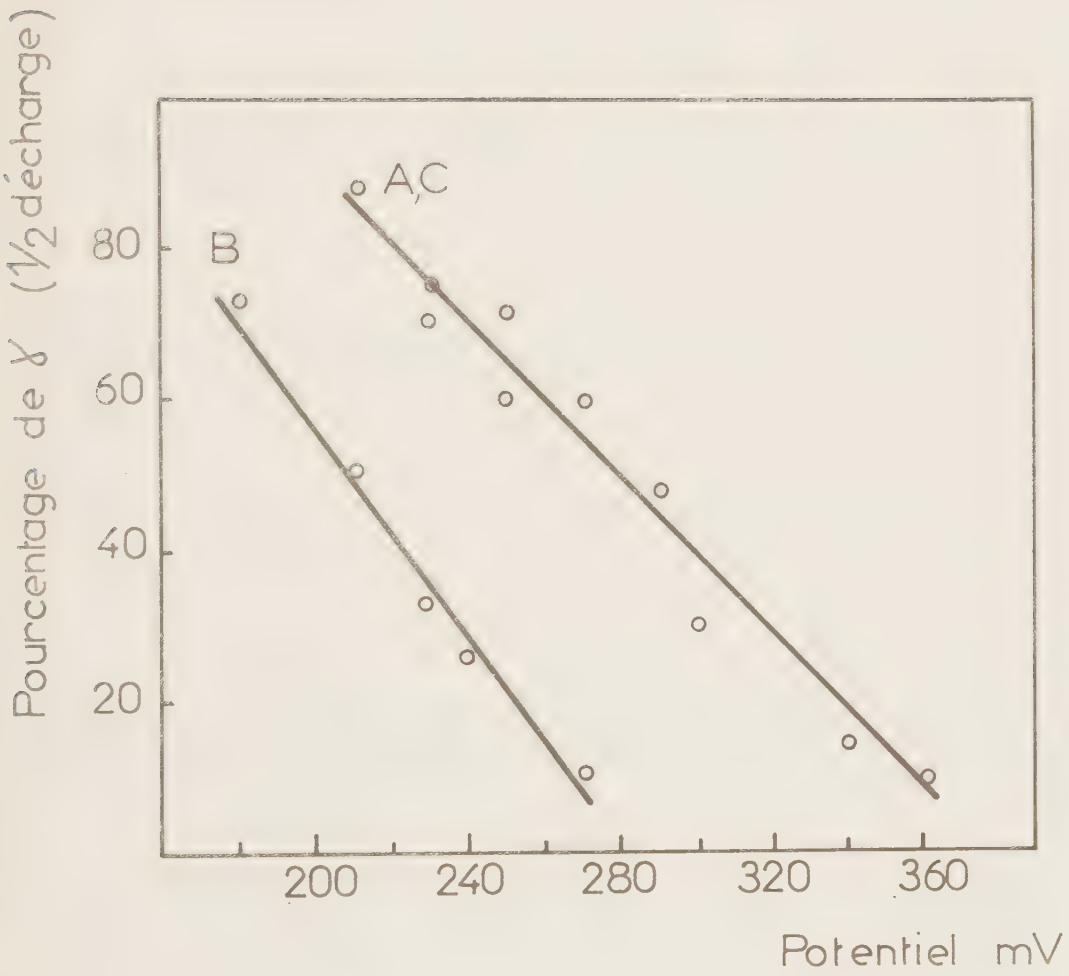

Pourcentage de γ (1/2 décharge)
80
60
40
20
A,C
B
200
240
280
320
360
Potentiel mV

Fig:6

	Me/Ni	Poids par tube	5ème cycle			après 15 jours de repos			
			Capacité Ah/g			Capacité Ah/g			
			matière active	$Ni(OH)_2$	Potentiel V	matière active	$Ni(OH)_2$	Différence %	Potentiel V
Li^+	1/8	5,98	0,198	0,224	0,21	0,180	0,204	- 10	0,23
	1/4	5,85	0,200	0,250	0,20	0,188	0,235	- 7	0,18
	1/2	5,15	0,180	0,270	0,20	0,140	0,210	- 22	0,20
Mg^{2+}	1/8	6,00	0,125	0,150	0,29	0,050	0,060	- 60	0,31
	1/4	5,50	0,081	0,119	0,30	0,051	0,141	- 63	0,32
	1/2	5,95	0,051	0,069	0,31	0,006	0,014	- 71	0,18
Al^{3+}	1/8	6,08	0,144	0,162	0,18	0,138	0,156	- 5	0,16
	1/4	5,76	0,121	0,151	0,19	0,111	0,139	- 7	0,43
	1/2	5,92	0,082	0,121	0,20	0,075	0,111	- 7	0,13
Ti^{3+}	1/8	5,84	0,108	0,146	0,15	0,069	0,093	- 37	0,04
	1/4	5,16	0,155	0,222	0,29	0,091	0,130	- 41	0,20
	1/2	4,54	0,153	0,258	0,16	0,104	0,177	- 32	0,21
Pb^{2+}	1/8	6,15	0,081	0,110	0,20	0,046	0,063	- 43	0,16
	1/4	6,34	0,060	0,087	0,21	0,061	0,085	- 2	0,20
	1/2	10,18	0,026	0,045	0,18	0,044	0,080	- 77	0,16
Ba^{2+}	1/8	7,66	0,124	0,142	0,17	0,099	0,112	- 20	0,17
	1/4	6,94	0,156	0,183	0,26	0,140	0,163	- 10	0,11
	1/2	7,76	0,105	0,127	0,21	0,099	0,120	- 6	0,17
Fe^{3+}	1/8	5,62	0,137	0,181	0,21	0,104	0,137	- 24	0,13
	1/4	6,06	0,096	0,141	0,25	0,082	0,121	- 14	0,22
	1/2	5,87	0,038	0,065	0,28	0,038	0,065	- 0	0,23
Al^{3+}	1/8	5,87	0,276	0,304	0,29	0,224	0,250	- 18	0,25
	1/4	6,20	0,248	0,300	0,33	0,210	0,255	- 15	0,30
	1/2	6,12	0,207	0,293	0,31	0,182	0,258	- 12	0,23

- TABLEAU N°6 -

Me	Me/Ni	Poids par tube	5ème cycle			après 15 jours de repos			
			Capacité Ah/g		Potentiel	Capacité Ah/g			Potentiel
			matière active	$Ni(OH)_2$	V	matière active	$Ni(OH)_2$	Différence %	V
Di^{3+}	1/100	5,00	0,164	0,190	0,24	0,172	0,199	+ 5	0,20
	1/20	4,84	0,132	0,161	0,29	0,096	0,117	- 27	0,21
	1/10	4,72	0,124	0,160	0,25	0,091	0,117	- 27	0,21
	1/4	5,75	0,076	0,152	0,25	0,051	0,103	- 32	0,20
Si^{4+}	1/8	6,40	0,087	0,106	0,24	0,079	0,102	- 3	0,14
	1/4	6,10	0,048	0,065	0,23	0,055	0,075	+ 13	0,22
	1/2	5,78	0,028	0,045	0,27	0,017	0,028	- 38	0,22
Mn^{4+}	1/8	5,80	0,143	0,179	0,21	0,136	0,170	- 5	0,15
	1/4	5,44	0,091	0,127	0,23	0,074	0,103	- 19	0,18
	1/2	4,96	0,054	0,089	0,28	0,043	0,070	- 21	0,21
Pb^{4+}	1/8	7,36	0,083	0,115	0,15	0,122	0,170	+ 47	0,16
	1/4	8,28	0,061	0,106	0,18	0,103	0,178	+ 68	0,19
	1/2	9,56	0,018	0,043	0,27	0,030	0,072	+ 67	0,14
$Ni(OH)_2$		5,10	0,191	0,202	0,23	0,154	0,161	- 20	0,21
		5,08	0,194	0,204	0,23	0,141	0,148	- 27	0,20

5.4. - Discussion

Il faut remarquer qu'en général, à un degré plus ou moins important, les ions étudiés ont une influence défavorable sur la capacité de l'électrode exprimée en Ah par gramme de "matière active".Même dans le cas le plus optimiste, où nous avons utilisé la notion Ah par gramme de $Ni(OH)_2$ présent dans la matière, admettant en quelque sorte que les ions étrangers ne prennent pas part directement au processus d'oxydo-réduction (ce qui est raisonnable dans la plupart des cas), la capacité reste inférieure à celle obtenue de $Ni(OH)_2$ pur sauf dans le cas des additions de cobalt et d'aluminium.

Cependant, quelques ions tel que Mg^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+} et Si^{3+} ont pour effet d'augmenter le potentiel de décharge de l'électrode.Ces résultats ont déjà été partiellement observés par DORAN (23) et CARSON (28).

La conservation de charge, pendant le repos de 15 jours à température elevée, est renforcée par la présence de Cobalt, Manganèse, Barium et Silicium, mais ces éléments diminuent la capacité totale de l'électrode. Par contre, on observe une augmentation de capacité après repos en présence de Plomb : ce phénomène surprenant peut-être expliqué par l'oxydation de Pb en PbO_2 pendant la charge (observé par Rayons X),ce peroxyde réagit pendant le repos sur la fraction de $Ni(OH)_2$ non oxydée et augmente de plus la conductivité électronique de la matière.Malheureusement, la migration du Plomb vers la contre-électrode visible par un dépôt de celle-ci, ne permet pas d'envisager d'une façon pratique l'utilisation de cet additif dans les électrodes d'accumulateurs.

Les structures cristallines de la matière active ont été étudiées par diffraction des Rayons X dans les états oxydé et réduit après le cinquième cycle de charge décharge.Dans tous les cas on observe la présence de 2 phases β et γ (même dans le cas de $Ni(OH)_2$ pur) dont les proportions varient sur une grande étendue.

D'un autre côté, le pourcentage de la phase γ augmente pendant l'oxydation électrochimique d'une manière très variable suivant l'ion étranger et le rapport Me/Ni.

D'une façon générale, aucune relation ne semble se dégager entre les propriétés structurales et électrochimiques.

Cependant, en procédant à une analyse plus détaillée de la variation de ces composés pendant la charge, on peut les classer en 3 groupes. Sur la figure 5, nous avons reporté les pourcentages d'augmentation de la phase γ pendant l'oxydation en fonction de la capacité calculée par gramme de Ni (OH)$_2$

Groupe A : Hydroxydes mixtes ne contenant pas de phase β à l'état déchargé

Groupe B : Hydroxydes mixtes pour lesquels on observe une variation de la phase γ pendant la charge

Groupe C : Hydroxydes mixtes dont à la fois les phases β et γ se modifient durant l'oxydation électrochimique.

Si d'un autre côté on reporte le pourcentage moyen de la phase γ entre les états chargé et déchargé en fonction du potentiel observé à mi décharge (figure 6), les points expérimentaux sont distribués sur 2 lignes droites regroupant les classes A, C et B mentionnées ci-dessus. Cependant, un ion étranger peut se trouver dans un groupe ou un autre suivant sa concentration dans l'hydroxyde mixte.

D'une façon générale d'après les Fig. 5 et 6, on peut admettre que certaines relations existent entre les caractéristiques électrochimiques et les structures cristallines de ces différents hydroxydes, mais nos connaissances actuelles ne nous permettent pas de déterminer et d'expliquer la formation et la variation d'un type de structure.

Dans ce but, il serait nécessaire d'étudier les domaines d'existence des phases qui varient fortement pour les hydroxydes examinés, en relation avec soit les valences, soit les rayons ioniques des ions étrangers.

./.

6 ; ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DES HYDROXYDES DE NICKEL INFLUENCE DE L'HYDROXYDE DE COBALT

Au cours de cette étude après avoir mis en relief les conditions d'oxydation électrochimique liées à la formation de l'hydroxyde de Nickel de niveau d'oxydation supérieur et dont la structure particulière de type γ permet l'insertion d'ions potassium, nous avons sélectionné et analysé différents composés à base d'hydroxyde de Ni et d'ions étrangers. Parmi ces composés, seuls les hydroxydes doubles de Ni et Co, et Ni et Al présentent un intérêt pratique.

Nous allons maintenant étudier plus particulièrement ces deux composés dans le cas des hydroxydes doubles de Ni et Co, compte tenu de ce que l'influence du Cobalt est connue depuis longtemps et utilisée en pratique industrielle, nous nous contenterons de comparer les énergies d'activation des réactions de décomposition des hydroxydes de Ni pur et de Ni-Cobalt à différents niveaux d'oxydation.

6.1 - Introduction

Les pertes d'énergie que l'on constate en circuit ouvert sur les accumulateurs alcalins Nickel-Cadmium chargés sont dues principalement à l'instabilité des oxydes de Nickel qui constituent la cathode de ces générateurs électrochimiques. Plusieurs études (10, 23, 31,33,34,35) ont déjà été publiées dans ce domaine ; elles sont basées, en général, sur des mesures de dégagement d'oxygène et de variation de potentiel de cette électrode. Nous avons repris cet important problème, en nous efforçant d'aborder l'aspect cinétique du phénomène de décomposition des oxydes de Nickel chargés, afin de dégager des notions d'énergie d'activation. Notre étude a été conduite en partant d'électrodes contenant de l'hydroxyde de Nickel pur ou additionné de Cobalt. La méthode d'investigation est basée sur la vitesse de décompsotion des oxydes en milieu aqueux.

./.

6.2. - Technique expérimentale

Les électrodes de Nickel fritté imprégné d'hydroxyde de Ni avec ou sans Cobalt ont été préparées comme nous l'avons décrit au paragraphe 2.1, leurs dimensions sont équivalentes (50 x 40 x 0,9 mm).

Composition : 3,0 g de $Ni(OH)_2$ ou pour des électrodes contenant du Cobalt : 2,8 g de $Ni(OH)_2$ + 0,2 g $Co(OH)_2$ 2,0 g de Nickel fritté.

Conditions d'oxydation : Les électrodes sont oxydées anodiquement à des niveaux variables par des courants d'intensité différente dans des solutions de Potasse à 400 g de KOH par litre et à la température de 20°C.

Intensité du courant d'oxydation ; 75, 750, 2250 mA soit sensiblement 1,9 - 19 - 57 mA/cm^2.

Niveaux d'oxydation : Nous les 3 régimes définis ci-dessus, nous avons étudié trois niveaux d'oxydation correspondant à des quantités d'électricité de 375 - 750 et 3000 mAh.

Il faut noter que théoriquement, pour oxyder totalement les électrodes étudiées (passage de Ni^{2+} à Ni^{3+}), il seraient nécessaire de fournir une quantité d'électricité de 870 mAh.

Méthode d'analyse cinétique

Alors que la plupart des auteurs qui ont étudié la décomposition de l'oxyde de Nickel "chargé" ont mesuré des variations de potentiel ou de dégagement d'oxygène en fonction du temps, nous avons utilisé une méthode bien plus rapide. Cette méthode est basée sur la mesure de la vitesse de décomposition des oxydes formés, immédiatement après charge (oxydation) en milieu tampon acétique en présence d'iodure de Potassium ; la quantité d'iode dégagée au contact des oxydes est proportionnelle à la quantité d'oxydant libéré (36) (37).

./.

Les électrodes sont immergées, immédiatement après charge, dans un récipient thermostaté contenant 400 ml de solution tampon acide acétique-acétate de Sodium, 240 ml de solution d'iodure de Potassium à 20 % et 10 ml de solution titrée N/10 de Thiosulfate de Sodium.L'iode libéré réagit sur le Thiosulfate que l'on ajoute dans la solution 5 ml par 5 ml dès l'apparition de la teinte jaune de l'Iode.On note le temps écoulé entre deux additions de Thiosulfate.La fin de la réaction est déterminée visuellement et par Dead Stop End Point avec deux électrodes de platine.Pendant la manipulation, la solution est homogénéisée par un agitateur magnétique.Les réactions sont les suivantes, en assimilant pour simplifier NiO à $Ni(OH)_2$, $NiO_{(1+x)}$ étant l'état oxydé et x le degré d'oxydation,

$$NiO_{(1+x)} \qquad NiO + {}_{x}O.$$

$$x\,O + {}_{2}\,x\,I^{-} + {}_{x}H_2O \rightarrow {}_{2x}I + {}_{2x}OH^{-}$$

soit $$2X^{I} + 2\,x\;S_2O_3^{2-} \rightarrow x\;S_4O_6^{2-} + {}_{2x}I^{-}$$

$$NiO_{(1+x)} + {}_{x}H_2O + {}_{2x}S_2O_6^{2-} \rightarrow NiO + {}_{2x}OH^{-} + {}_{x}S_4O_6^{2-}$$

Ainsi, cette méthode permet de réduire complètement les oxydes chargés jusqu'à $Ni(OH)_2$.Pour chaque électrode étudiée, il est donc possible d'établir une relation entre le volume de Thiosulfate consommé,c'est-à-dire le nombre d'atomes gramme d'oxygène libéré, et le temps de réaction.

Afin de calculer la constante de vitesse de la réaction, nous avons utilisé la relation : $\frac{dv}{dt} = K\,(1 - v)$ dans laquelle K est la constante de vitesse et v le degré d'évolution de la réaction.

./.

Cette formule est valable si la réaction est d'ordre I, ce que nous avons vérifié par la suite.

Ainsi, en traçant les courbes

log (1 -v) = f (t), nous obtenons les droites dont la pente nous donne la constante de vitesse de la réaction, puisque log (1 -v) =- Kt si t est en secondes, K s'exprime en s^{-1}.

Les mesures ont été effectuées aux températures de :

20, 30, 37 et 45°C afin de pouvoir déterminer valablement les énergies d'activation du processus de décomposition des oxydes de Nickel chargés en milieu tampon acétique.

6.3. Résultats

Les fig. 7 et 8 permettent de voir comment ont été déterminées les constantes de vitesse.La fig. 7 montre l'évolution logarithmique de la décomposition des hydroxydes de Nickel, et nous permet de calculer en fonction du temps le degré d'évolution v, celui-ci étant pris égal à 1 lorsque la courbe devient parallèle aux abscisses.

Nous avons ainsi déterminé la valeur du coefficient v, et tracé des courbes analogues à celles de la fig. 8, d'où nous avons déduit la constante de vitesse K. Dans tous les cas, les courbes Log (1 -v) f(t) sont des droites, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle l'ordre de la réaction est 1. Dans nos conditions expérimentales, il n'a été observé qu'un seul mécanisme de réduction.La présence de plusieurs processus se manifesterait par des cassures dans les courbes log (1 -v) = f(t).

./.

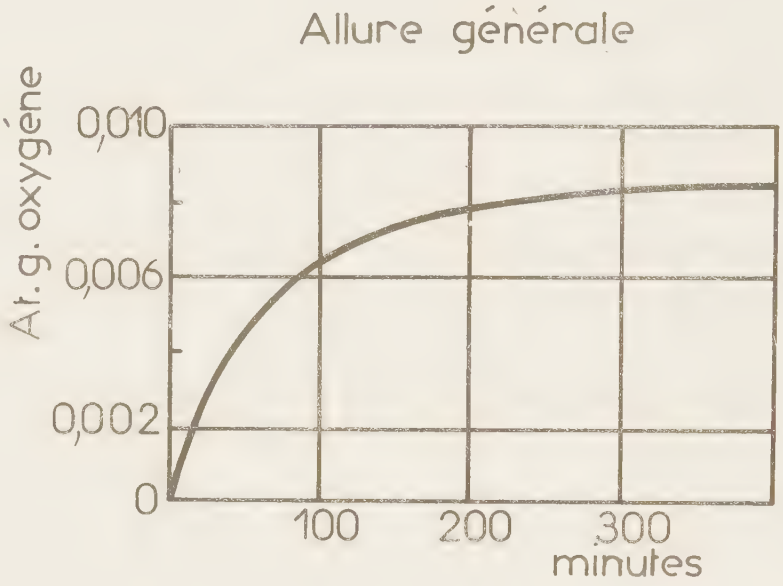

Allure générale
At. g. oxygéne
0,010
0,006
0,002
0
100
200
300
minutes

Fig:7

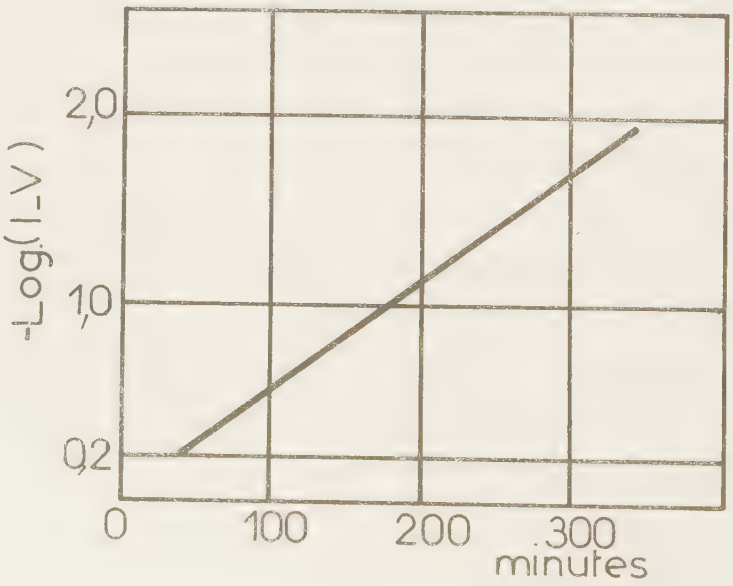

-Log.(1-V)
2,0
1,0
0,2
0
100
200
300
minutes

Fig:8

Constantes de vitesse

Les constantes de vitesse obtenues pour l'hydroxyde de Nickel pur et l'hydroxyde de Nickel additionné de Cobalt, à différentes températures T°C à intensité de courant de charge 1 (mA) et courant pour différents niveaux d'oxydation (exprimés en mAh), sont groupés dans le tableau N°7.

Les valeurs exprimées en S^{-1} sont données à un facteur 10^{-4} près, et représentent la moyenne de deux expériences.

		Hydroxyde de Ni pur			Hydroxyde de Ni et Cobalt		
1 mA	T° C/mAh	3000	750	375	3000	750	375
2250	20	1,15	2,56	4,20	1,25	2,30	3,07
	30	2,34	3,83	5,65	3,52	4,02	5, 83
	37	3,27	4,84	8,2	4,07	6,52	9,52
	45	4,07	5,50	9,20	7,5	10,0	11,25
750	20	1,28	1,91	2,95	0,84	1,57	3,10
	30	2,26	3,17	4,32	2,07	3,21	4,67
	37	2,66	4,42	5,69	3,48	5,15	8,8
	45	3,67	5,25	7,50	5,02	7,1	9,9
	20	1,69	2,14	2,68	0,86	1,4	3,6
	30	2,24	3,2 0	3,72	1,52	2,66	4,64
	37	3,32	4,13	5,31	2,92	4,83	6,66
	45	4,42	4,97	5,95	4,36	7,36	10,2

- TABLEAU N°7 -

L'examen du tableau nous permet de faire les constatations suivantes :

Dans tous les cas, les constantes augmentent avec la température, et nous verrons par la suite qu'elles obéissent à la loi d'Arrhénius.Pour une intensité de charge donnée, la constante de vitesse diminue lorsque le niveau d'oxydation augmente, ce qui tend à montrer que l'on stabilise les oxydes de nickel par une oxydation anodique prolongée.

- En général, pour un même niveau d'oxydation, la constante de vitesse de décomposition s'accroît lorsque l'intensité de charge,c'est-à-dire la vitesse d'oxydation augmente ; ceci s'explique en considérant l'accroissement

./.

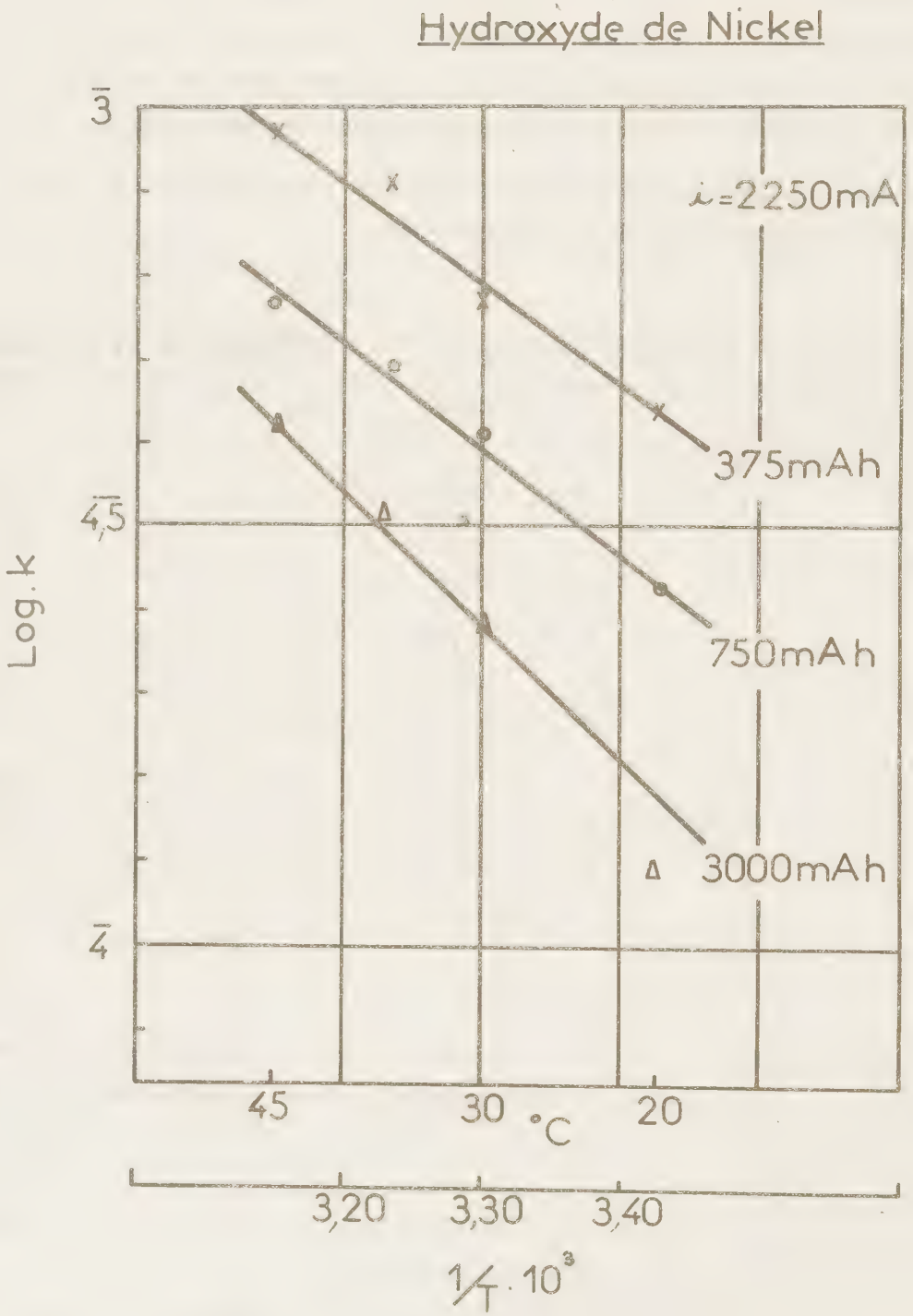

Hydroxyde de Nickel
Log. k
$\bar{3}$
$\bar{4},5$
$\bar{4}$
i=2250mA
375mAh
750mAh
Δ 3000mAh
45
30 °C
20
3,20
3,30
3,40
1/T . 10³

Fig:9

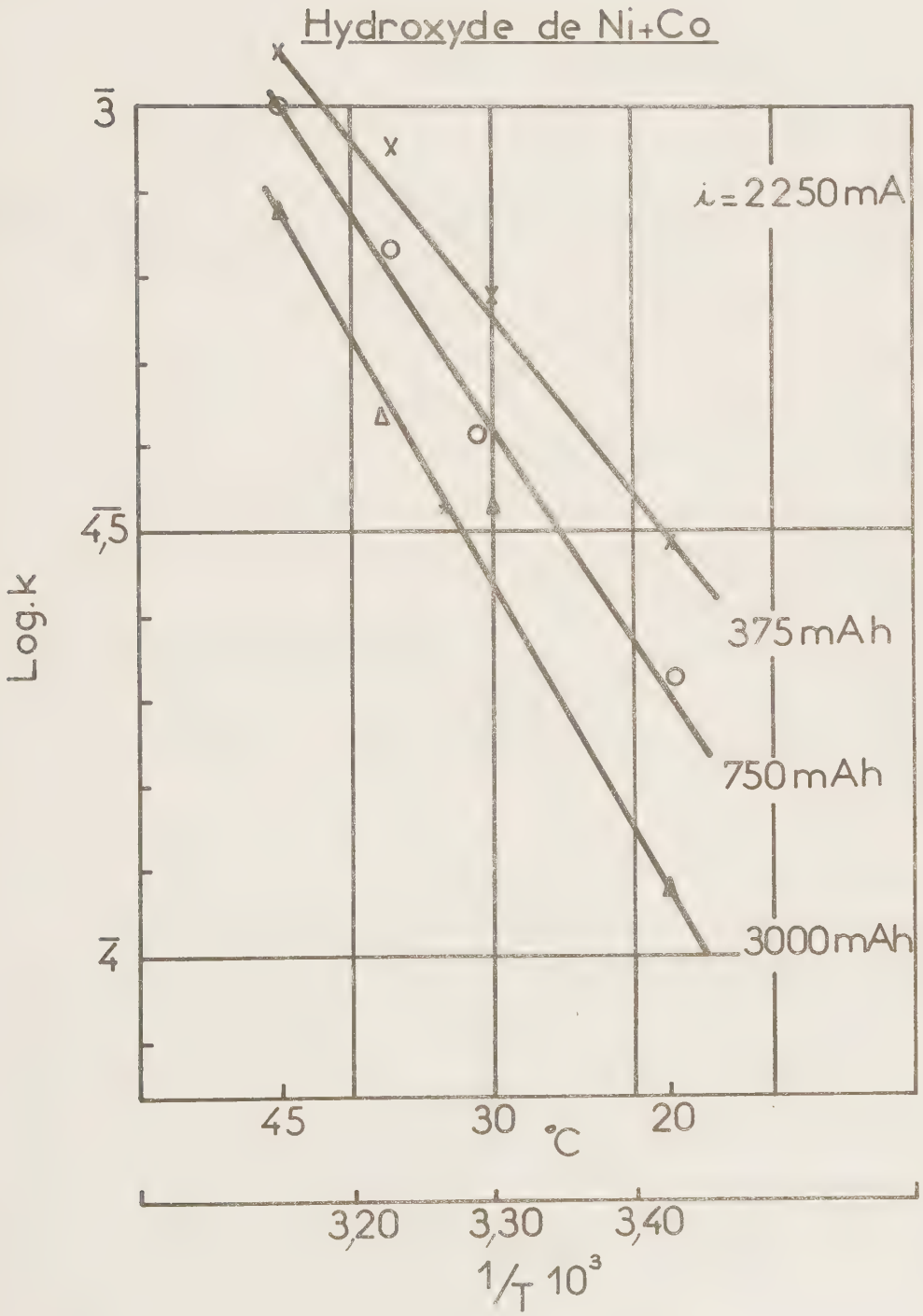

Hydroxyde de Ni+Co
Log.k
$\bar{3}$
$\bar{4},5$
$\bar{4}$
i = 2250 mA
375 mAh
750 mAh
3000 mAh
45
30
20
°C
3,20
3,30
3,40
1/T 10³

Fig:10

de la réactivité des cristaux d'oxyde formés à régime rapide, c'est-à-dire ayant des dimensions plus faibles, des surfaces spécifiques plus élevées, donc des possibilités réactionnelles supérieures.

Energies d'activation

Les constantes de vitesse suivent dans tous les cas, la loi d'Arrhénius: $K = Ko \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$ dans laquelle Ko est une constante, W l'énergie d'activation, R la constante des gaz et T la température absolue.

Sur les fig. 9 et 10, nous avons représenté en abscisses 1/T et en ordonnées log K. La fig. 9 est relative à l'hydroxyde de Nickel pur et la fig.10 à l'hydroxyde de Nickel additionné de Cobalt ; dans ces deux figures, nous avons choisi de représenter les résultats des expériences effectuées au régime d'oxydation correspondant à une intensité de 2250 mA et pour les différents niveaux de charge.

Dans tous les cas, les valeurs des constantes de vitesse nous permettent de déterminer les énergies d'activation des réactions de décomposition qui sont regroupées dans le tableau N°8.Les énergies d'activation sont exprimées en K cal/mole.

		Hydroxyde de Nickel pur			Hydroxyde Ni et Co		
I mA	mAh →	3000	750	375	3000	750	375
2250		7,8	6,0	5,7	13,2	11,1	9,6
750		7,6	6,7	6,1	13,3	11,1	9,3
75		7,4	6,3	6,0	13,1	11,8	9,5

- TABLEAU N°8 -

./.

L'examen du tableau précédent nous permet de faire les constatations suivantes :

- quel que soit le régime de charge, l'énergie d'activation est sensiblement le même pour un niveau d'oxydation donné.

- Pour une même vitesse de charge, l'énergie d'activation décroît avec le taux d'oxydation.

- Pour des mêmes conditions d'oxydation, l'énergie d'activation est toujours plus faible avec l'hydroxyde de Nickel pur qu'avec l'hydroxyde de Nickel additionné de Cobalt.

6.4. Discussion

Cette méthode d'investigation, particulièrement simple, nous a permis de comparer la stabilité des oxydes de Nickel purs ou additionnés de Cobalt formés sous différentes conditions d'oxydation. La connaissance des énergies d'activation est particulièrement importante pour comprendre le processus réactionnel des phénomènes physicochimiques. Plus l'énergie d'activation de décomposition d'un corps est élevée, plus celui-ci est stable.

En conséquence, cette étude montre la plus grande stabilité, après oxydation des oxydes de Nickel additionnés de Cobalt, et l'on retrouve par là même un phénomène connu et utilisé par les fabricants d'accumulateurs Ni-Cd.

En moyenne, dans les mêmes conditions, l'énergie d'activation de décomposition de l'oxyde additionné de Cobalt est supérieure de 70 % à celle de l'oxyde de Nickel pur. Cette différence illustre bien l'intérêt d'ajouter du Cobalt aux électrodes devant travailler à température élevée.

La réduction de l'oxyde de Nickel chargé revient à un changement de valence du Nickel, c'est-à-dire à une libération d'oxygène ; la présence du Cobalt entraîne un accroissement de l'énergie nécessaire à cette libération. En effet, les hydroxydes de Nickel et Cobalt étant isomorphes et d'autre part, les rayons ioniques du Nickel et du Cobalt étant très voisins, il se forme des solutions solides d'oxydes supérieurs de plus grande stabilité. Nous avons montré par ailleurs que l'hydroxyde de Cobalt s'oxyde

dans l'électrode positive sous forme de CoOOH ; cet hydroxyde ne semble pas se réduire électrochimiquement, on peut donc penser qu'il stabilise le réseau.Néanmoins, les valeurs relativement faibles des énergies d'activation de décomposition montrent que ces oxydes sont malgré tout assez instables même en présence de Cobalt, c'est pourquoi nous étudierons dans le chapitre suivant différents ions métalliques de valence et rayon ionique variable en addition à l'hydroxyde de Nickel.

Il est remarquable de constater que l'énergie d'activation est indépendante de la vitesse de formation, mais diminue avec le taux d'oxydation.Pour qu'un oxyde soit stable, il est donc nécessaire de le polariser anodiquement le plus longtemps possible,l'oxydation prolongée permet en quelque sorte une stabilisation de réseau par formation d'une phase γ contenant du Potassium comme décrit au paragraphe 3.5.

7 ; STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES ALUMINATES DE NICKEL HYDRATES (38)

7.1. Introduction

Le composé défini $NiAl_2O_4$ à base d'oxyde de Nickel et d'Alumine est connu depuis de nombreuses années et une étude thermique du système $NiO-Al_2O_3$ a été faite dès 1932 (39).Par contre, la préparation des aluminates de Nickel hydratés semble avoir été réalisée pour la première fois par FEITKNECHT (29) en 1942 puis par LONGUET (40),CAILLERE et HENIN (41) ; ils étaient obtenus par coprécipitation de solutions de chlorure ou de nitrate d'aluminium et de Nickel en proportions variables dans des solutions d'hydroxyde de sodium.Ces corps présentaient des diagrammes de diffraction de rayons X donnant deux séries de raies : les unes relatives à l'alumine, les autres plus floues montrant l'existence d'un nouveau composé différent de l'hydroxyde de Nickel.

./.

Plusieurs études ont été effectuées depuis sur des Aluminates de Nickel (42 à 47). Elles mettent toutes en évidence la possibilité de formation à température ambiante de composés d'Aluminium et de Nickel correspondant à la formule brute Al_2O_3, a NiO, bH_2O. ACKERMANN (48) en 1962 a remarqué qu'en attaquant de la poudre de Nickel par une solution de nitrate d'Aluminium et en précipitant le produit obtenu dans une solution d'hydroxyde de potassium, il est possible d'obtenir un corps électrochimiquement actif. Cette constatation reprise par HEROLD et KAHN (49) leur a permis de montrer qu'il se forme dans ces conditions un composé électrochimiquement plus actif que l'hydroxyde de Nickel et qui peut correspondre à un Aluminate de Nickel.

Notre étude, complémentaire à celle décrite dans le paragraphe 5 a pour but de préciser les conditions de préparation de ces composés mixtes à base d'Aluminium et d'analyser quelques unes de leurs propriétés physiques et électrochimiques, afin de déterminer les relations qui peuvent exister entre elles. Cette dernière partie de notre travail est ainsi consacrée à l'étude particulière d'un composé à base d'hydroxyde de Nickel dont le rendement électrochimique est particulièrement important ce qui correspond bien au but que nous nous étions fixés.

7.2. Préparation des Aluminates de Nickel hydratés

Tous les composés ont été préparés à partir de solutions mixtes de nitrate d'Aluminium et de Nickel (concentration 5M en Al + Ni) coprécipitées dans des solutions d'hydroxyde de sodium (6,25 N soit 250 g/l) maintenues à 80°C. Les solutions de précipitation sont agitées pendant 1 heure, laissées au repos quarante huit heures et les précipités obtenus sont lavés à l'eau distillée jusqu'à disparition totale de l'alcalinité, puis séchés à l'air durant quinze heures à 80°C.

La composition des mélanges de solutions de nitrate de Nickel et d'Aluminium correspond aux rapports $\frac{Al}{Ni}$ ou $\frac{Al}{Al + Ni}$ suivants :

Al/Ni	2	1	1/2	1/4	1/5	1/7,5	1/9
$\frac{Al}{Al + Ni}$	0,66	0,5	0,33	0,20	0,17	0,117	0,10

Dans le cas des solutions de nitrates correspondant aux rapports $\frac{Al}{Al+Ni}$ extrêmes (0,50 et 0,10), l'analyse par diffraction des Rayons X a montré que l'on était en présence de deux phases :

- Hydroxyde d'Aluminium et Aluminate de Nickel

rapport $\frac{Al}{Al+Ni} = 0,50$

- Aluminate de Nickel et Hydroxyde de Nickel

rapport $\frac{Al}{Al+Ni} = 0,10$

Dans les autres cas, on observe uniquement l'aluminate de Nickel.

7.3. Propriétés physiques des Aluminates de Ni

Nous avons étudié les structures des différents aluminates de Nickel et déterminé les variations des paramètres de la maille cristalline ainsi que les densités en fonction de l'état d'oxydation et du rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$.

7.3.1. Etude thermogravimétrique

Cette analyse a été effectuée comme pour γ NiOOH à l'aide d'une thermobalance Adamel sous atmosphère d'azote (vitesse de chauffe 0,5°C/mn, prise d'essai 300 mg). Nous avons examiné les échantillons d'aluminate correspondants aux rapports suivants :

$\frac{Al}{Al + Ni}$ :: 0,33, 0,20, 0,117, 0,10.

./.

A titre d'exemple, nous donnons les résultats obtenus avec un aluminate de nickel de formule brute déterminée par analyse chimique :

$$Al(OH)_3,\ 4\ Ni(OH)_2,\ 3,4\ H_2O \text{ soit } \frac{Al}{Al + Ni} = 0,2$$

Sur la figure 11, nous avons distingué deux régions :

- la première représente le départ des 3,4 molécules d'eau vraisemblablement du type zéolithique
- la seconde est due à la déshydratation des hydroxydes, cette seconde partie s'effectuant en 2 temps
  - de (a) à (b), perte d'eau d'hydratation n'entraînant pas de changement de la structure
  - de (b) à (c), perte d'eau de constitution correspondant à un changement de structure, passage de la structure de l'Aluminate à celle d'un mélange du spinelle Al_2O_3NiO et de l'oxyde NiO.

7.3.2. Analyse par diffraction des Rayons X

Tous les échantillons d'aluminate de Ni ont été soumis à une analyse radiocristallographique.

Les diagrammes sont effectués suivant la méthode de DEBYE et SCHERRER avec le rayonnement K de cuivre, soit avec des chambres de 360 mm de circonférence, soit au diffractomètre enregistreur.

1. Aluminate non oxydé électrochimiquement

Les premiers diagrammes nous ont permis d'identifier ce produit comme étant un hydroxyde double d'Aluminium trivalent et de Nickel divalent, dont l'existence avait déjà été prouvée en 1942 par FEITKNECHT (29).

./.

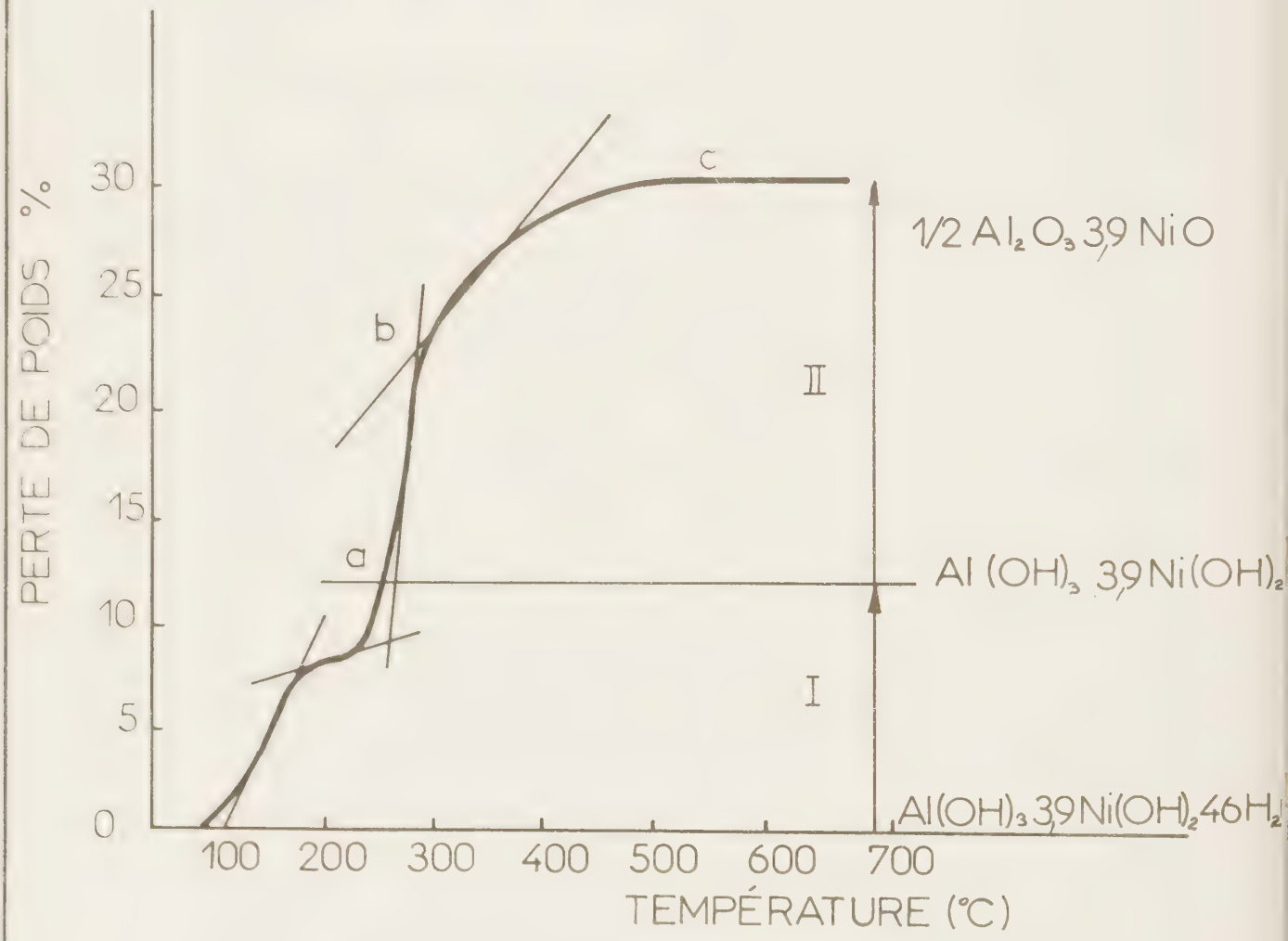
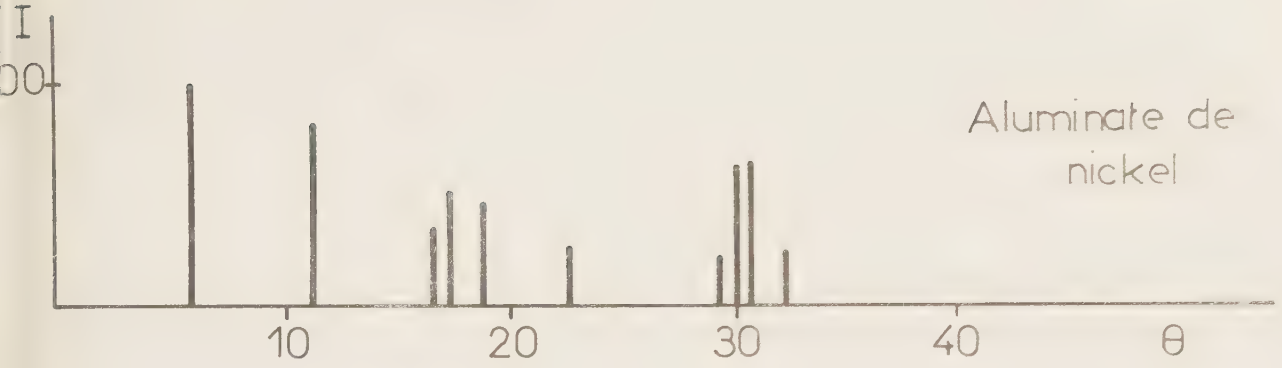
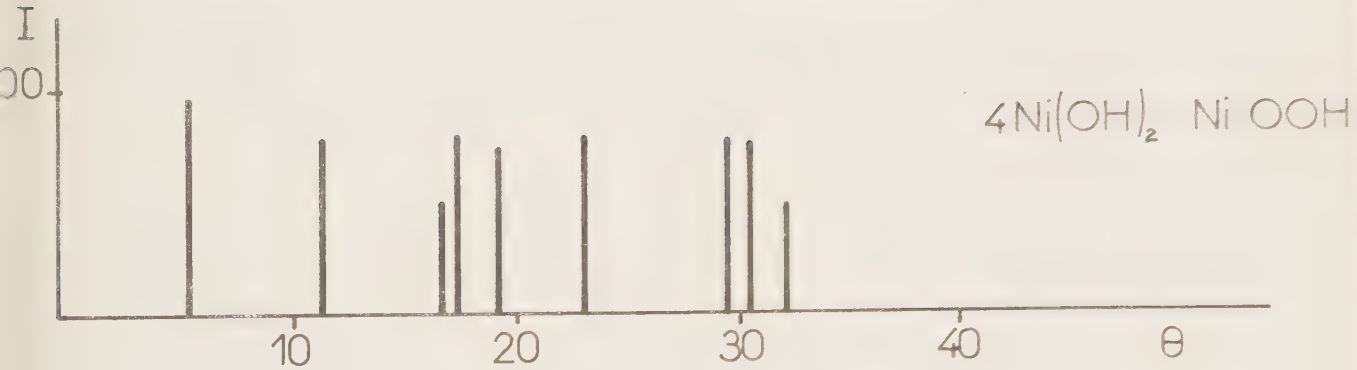

PERTE DE POIDS %
30
25
20
15
10
5
0
100
200
300
400
500
600
700
TEMPÉRATURE (°C)
a
b
c
I
II
1/2 Al2O3 3,9 NiO
Al(OH)3 3,9Ni(OH)2
Al(OH)3 3,9Ni(OH)2 6H2

Fig:11


I
00
Aluminate de
nickel
10
20
30
40
θ


I
00
4Ni(OH)2 Ni OOH
10
20
30
40
θ

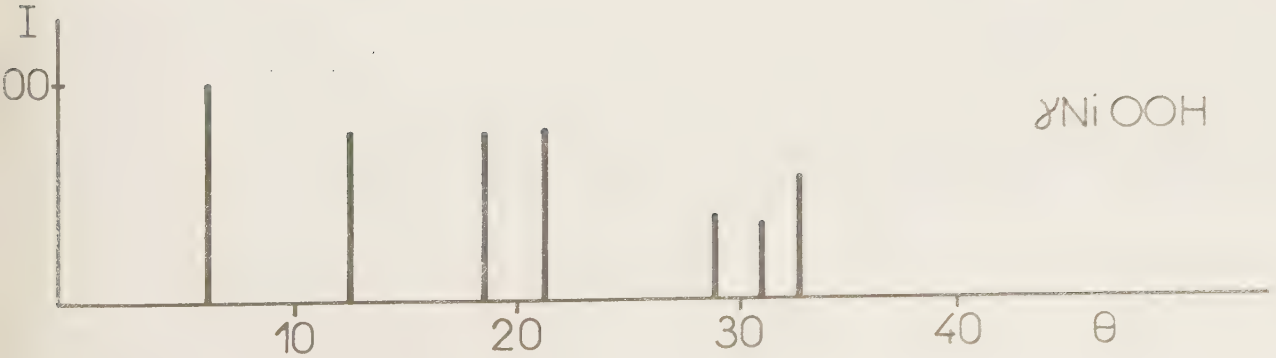

I
00
γNi OOH
10
20
30
40
θ

Fig:12

Toutes les distances réticulaires coïncident également avec celles observées par Mme LONCUFT-ESCARD (45) et TRAMBOUZE (46) dans leurs recherches sur les hydro-Aluminates et sur les catalyseurs de FISCHER.La formule que l'on peut adopter semble donc être la suivante :

$$Al(OH)_3\ m\ Ni(OH)_2\ n\ H_2O$$

Les diagrammes présentent une assez forte analogie avec ceux de $4\ Ni(OH)_2\ Ni(OOH)$ et $\gamma NiOOH$ (fig.12), produits qui se forment, comme nous l'avons vu précédemment pendant l'oxydation électrochimique de $Ni(OH)_2$.

Nous avons pu identifier toutes les raies du diagramme comme appartenant à un composé cristallisant dans le système hexagonal avec les paramètres suivants :

a = 3,05 A, c = 23,6 A.Cette structure coïncide exactement avec celle de FEITKNECHT et celle que l'on adopte généralement pour γ NiOOH (a=2,82 A, c = 20,65 A) et pour $4\ Ni(OH)_2\ NiOOH$ (a = 3,07 A, c = 23,2 A).

2. Variation des paramètres de la maille élémentaire en fonction du rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$

Les paramètres et le volume de la maille élémentaire sont calculés en fonction du rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$ et sont reportés sur les fig.13 et 14 où l'on a porté en abscisse le rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$ et en ordonnée la valeur de a, de e ou de V.

On constate qu'il existe une relation linéaire entre ces valeurs et le rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$ dans un domaine compris entre 0,10 % et 0,35 %.

Des diagrammes effectués sur des Aluminates dont le rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$ était inférieur à 0,10 ou supérieur à 0,35, nous ont révélé la présence de deux phases : hydroxyde de Nickel et aluminate dans le premier cas, hydroxyde d'Aluminium et Aluminate dans le deuxième cas.

./.

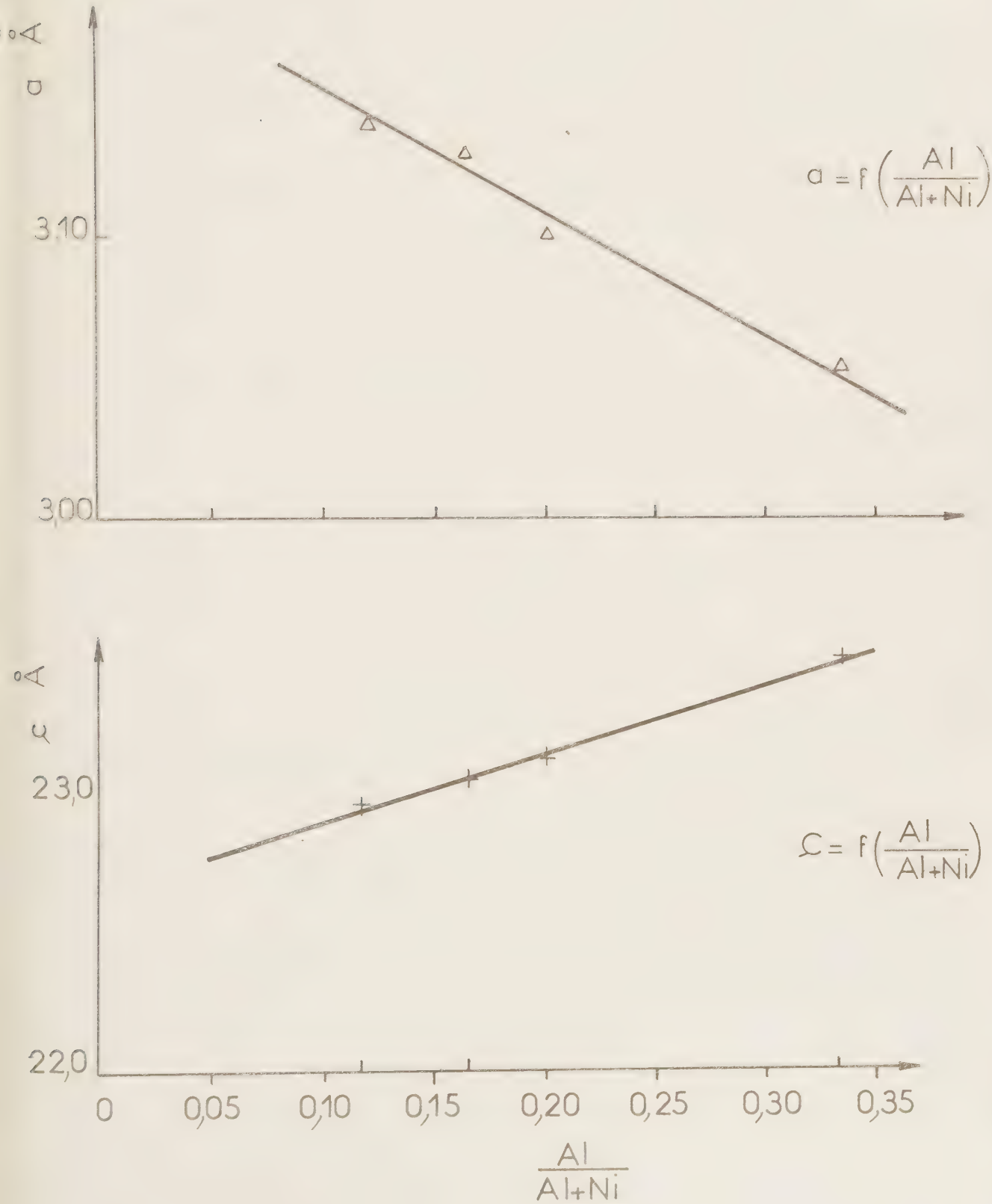

°A
a
3,10
3,00
a = f(Al / Al+Ni)
°A
c
23,0
22,0
C = f(Al / Al+Ni)
0
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
0,35
Al / Al+Ni

Fig : 13

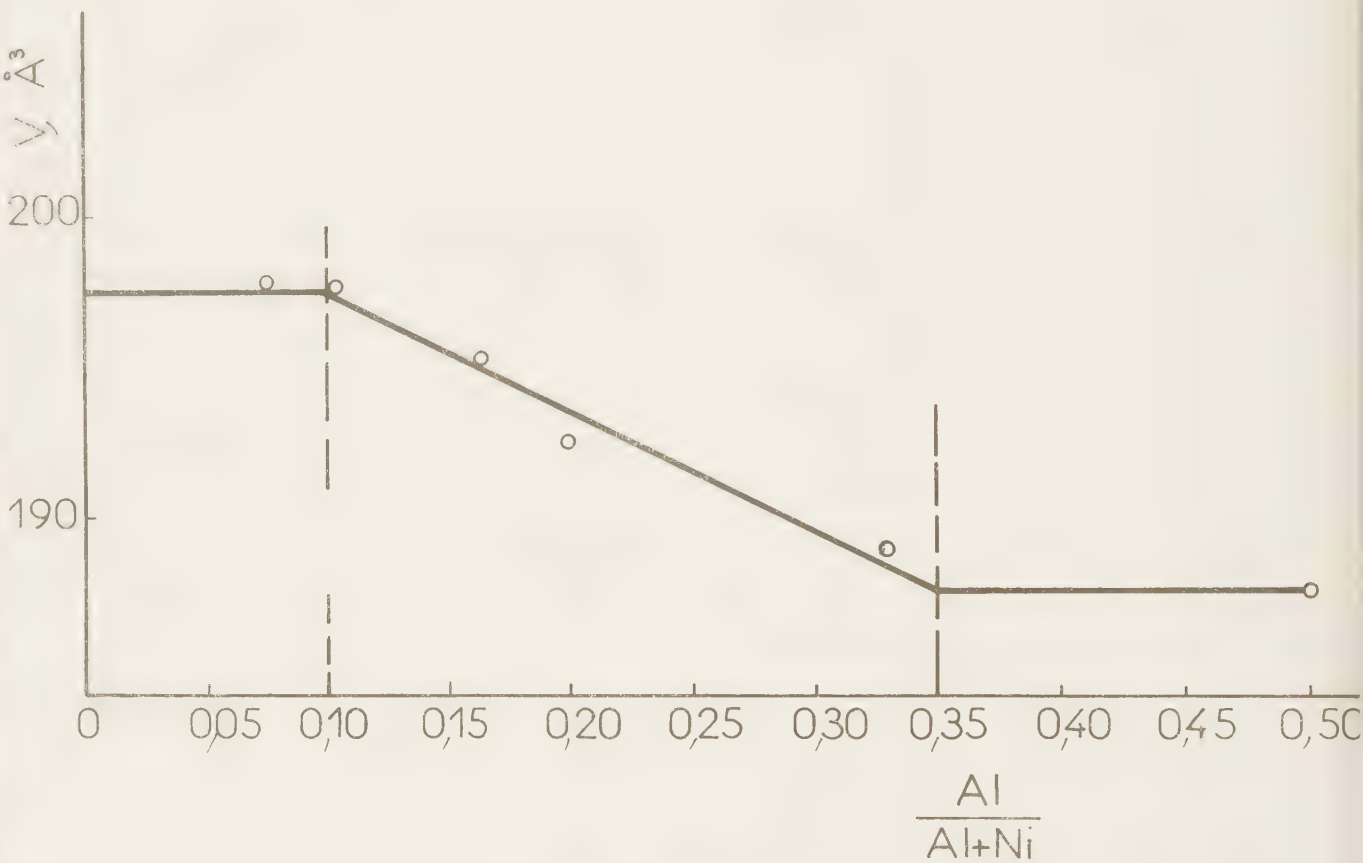


Fig:14

Comme on peut le voir sur la fig.14, le volume de la maille élémentaire des aluminates constituant les mélanges extrêmes reste constant lorsque le rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$ prend des valeurs inférieures à 0,10 ou supérieures à 0,35.

En conclusion, il existe un domaine de phase bien délimité pour l'aluminate lorsque le rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$ est compris entre 0,10 et 0,35, soit :

$Al(OH)_3$ 9 Ni $(OH)_2$ n_1H_2O et Al $(OH)_3$ 2 $Ni(OH)_2$ n_2H_2O

3. Aluminate oxydé électrochimiquement

A l'état oxydé, c'est-à-dire chargé, on constate une contraction importanre de la maille élementaire, sans changement de structure.Dans le tableau N°9, nous donnons les paramètres d'un Aluminate $\left(\frac{Al}{Al+Ni} = 0,20\right)$ à l'état fraîchement précipité, à l'état déchargé après avoir subi plusieurs cycles et enfin à l'état chargé.

ETAT	a en Å	e en Å	Volume de la maille Å^3
Fraîchement précipité	3,08	23,5	193,19
Déchargé	3,04	23,1	184,87
Chargé	2,80	21,04	144,01

- TABLEAU N°9 -

./.

On peut remarquer que cette contraction se fait aussi bien que le paramètre a que sur le paramètre c et approximativement dans le même rapport 1,10.

D'une façon générale, nous avons remarqué dans tous nos essais, qu'après décharge, l'aluminate ne retrouve pas totalement sa structure initiale.

7.3.3. Mesures de densité

Sur un appareil du type B.E.T. servant à déterminer les surfaces spécifiques et en utilisant l'hélium comme fluide pycnométrique, nous avons déterminé les valeurs des densités pour les différents échantillons d'aluminate. La précision des mesures de volume est telle que l'erreur maximale sur la valeur des densités est de 1%.

Sur la figure 15, nous avons reporté les variations de la densité des Aluminates en fonction de leur teneur en Nickel (courbe a). On peut remarquer qu'il existe une relation linéaire entre la densité et le rapport $\frac{Al}{Al + Ni}$ dans le domaine de phase mis en évidence par radiocristallographie. D'autre part, pour chacun des échantillon examinés, nous avons essayé de calculer le nombre de molécules contenues dans la maille élémentaire, connaissant la densité vraie mesurée à l'hélium ainsi que la composition chimique. Il n'a pas été possible de déterminer un nombre entier d'atomes métalliques dans la maille élémentaire pour ces différents échantillons.

Nous avons éprouvé la même difficulté que GLEMSER et EINERHAND (2) pour 4 $Ni(OH)_2$, NiOOH et γ NiOOH et que FEITKNECHT (50) pour les hydroxydes verts de Cobalt.

Dans le domaine de phase étudié, le rapport $\frac{Al}{Al+Ni} = 0,25$ s'est montré particulièrement intéressant. Dans ce cas, il nous a été possible de déterminer la formule idéale pour la maille élémentaire : $Al(OH)_3, 3Ni(OH)_2$. Ce volume d'après la courbe de la fig.14 serait de 191,7 Å, la densité calculée correspondante étant alors de 3,10, valeur en bon accord avec la densité mesurée à l'hélium d'après la fig.15.

../.

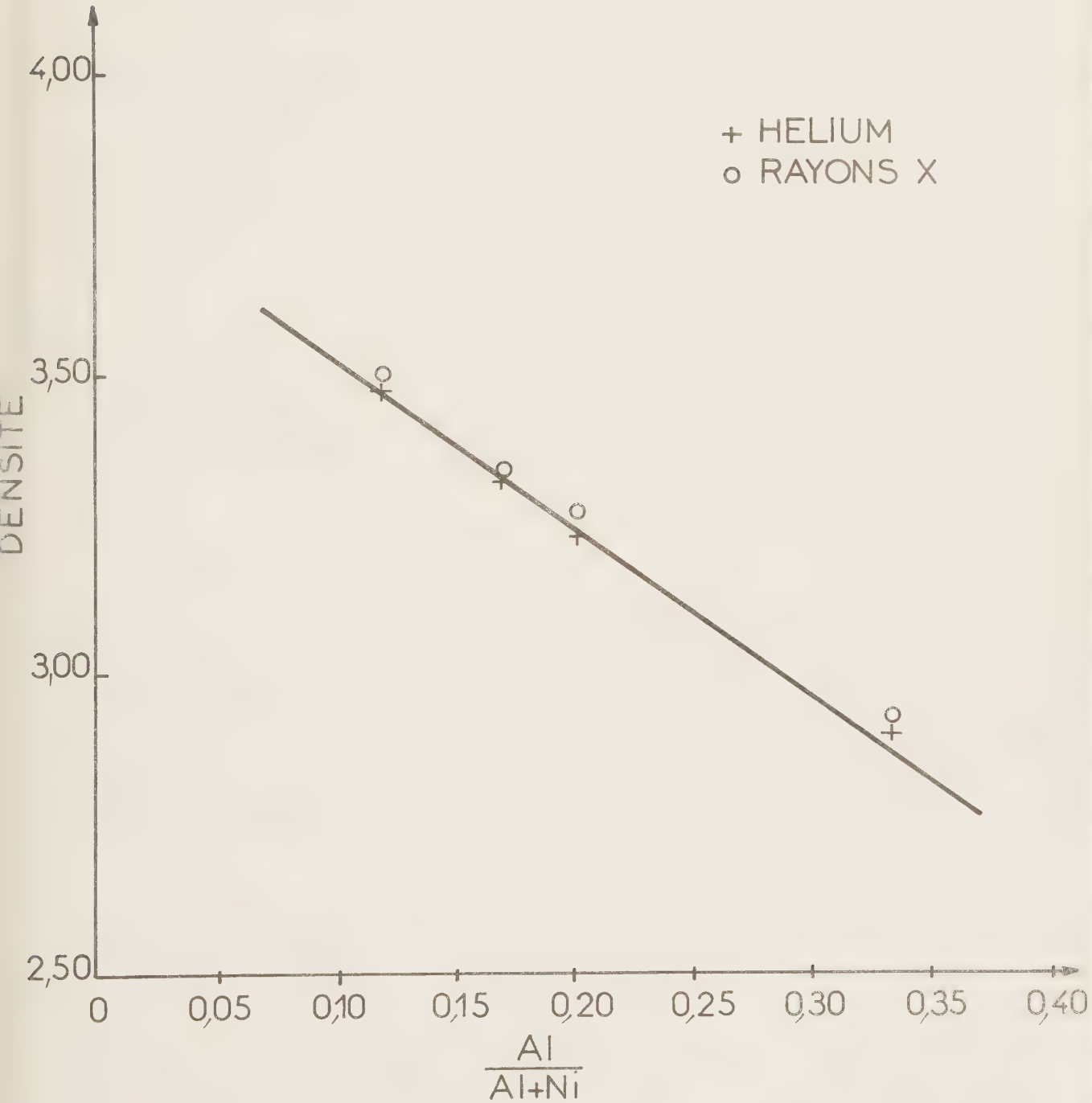

4,00
3,50
3,00
2,50
DENSITE
+ HELIUM
o RAYONS X
0
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
0,35
0,40
Al
Al+Ni

Fig:15

La densité a été calculée de même pour les autres échantillons. Une bonne concordance entre les densités mesurées à l'hélium et celles déterminées par Rayons X a pu être obtenue en faisant varier linéairement le nombre de formules ($Al(OH)_3$, m Ni $(OH)_2$) par maille entre 1,13 pour $\frac{Al}{Al+Ni} = 0,10$ et 0,93 pour une valeur du rapport de 0,35. Les résultats sont regroupés sur la fig.15. On peut penser, que les couches d'hydroxydes se déforment de plus en plus au fur et à mesure que l'on s'écarte de la composition idéale, ce qui fait qu'en dehors de cette composition il n'est pas possible de trouver un accord parfait entre les densités mesurées et les densités calculées sans faire varier très légèrement le nombre de molécules par maille.

On peut remarquer d'ailleurs que les diagrammes de Rayons X des différents échantillons sont de plus en plus flous, au fur et à mesure que l'on s'écarte de cette composition idéale. Les raies sont de plus en plus larges et il n'est pas possible d'attribuer uniquement cet élargissement aux dimensions des cristallites.

7.4. Etude des propriétés électrochimiques

7.4.1. Relation entre la capacité électrochimique et le pourcentage de Nickel présent dans l'Aluminate.

Les différents Aluminates de Nickel correspondant aux rapports $\frac{Al}{Al+Ni}$:

0,5 - 0,33 - 0,25 - 0,20 - 0,17 - 0,117

SONT préparés suivant la méthode de coprécipitation des nitrates d'Aluminium et de Nickel décrite précédemment.

Les poudres à étudier sont mélangées avec de la suie d'acétylène (90 % d'aluminate de Ni, 10 % de suie) et utilisées pour l'étude électrochimique avec des cellules semblables à celles décrites par MOREHOUSE et GLICKSMAN (51). Sur la fig.16, nous avons porté en abscisse le rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$ correspondant aux différents composés préparés et en ordonnée la capacité exprimée en mAh par gramme.

./.

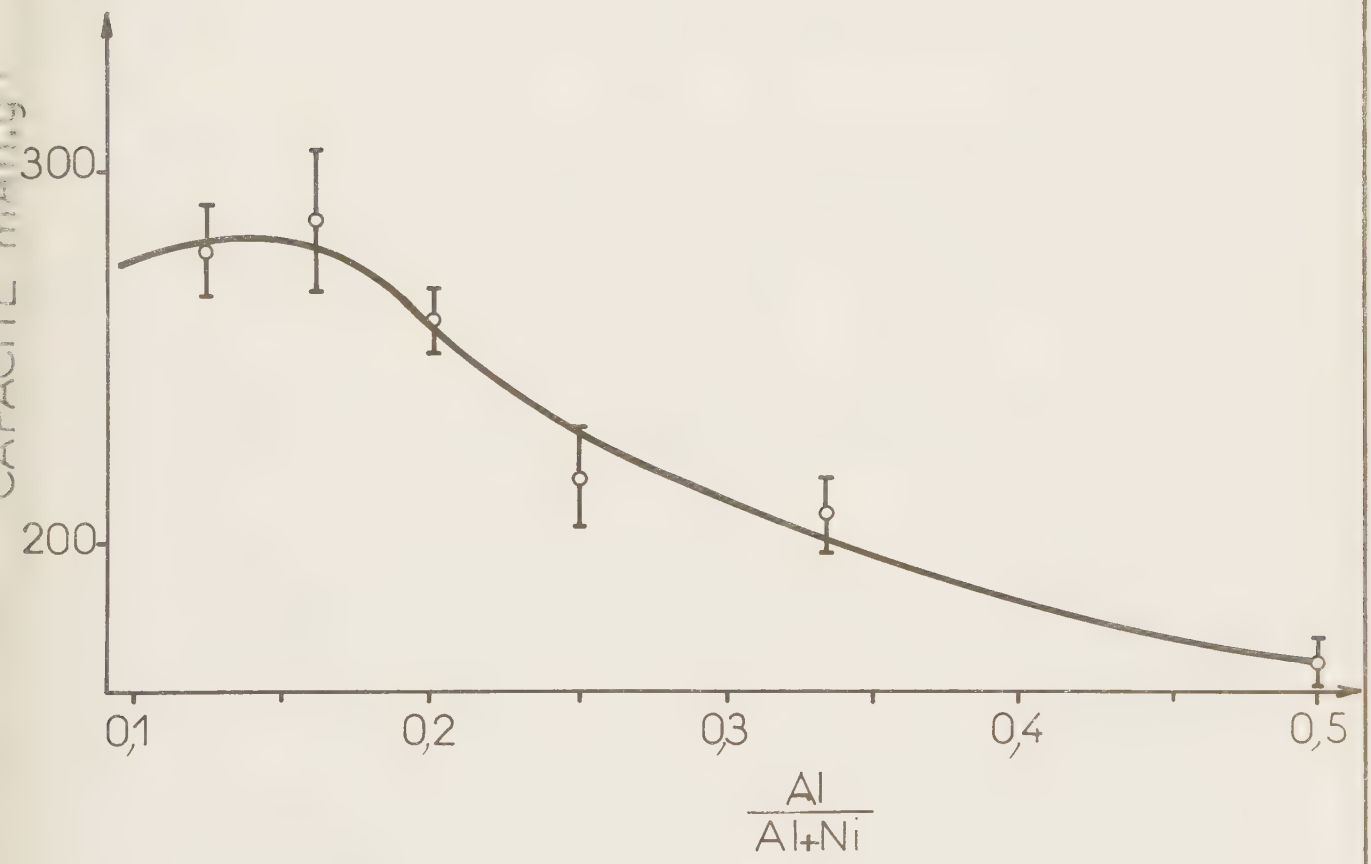


Fig:16

On peut voir que cette capacité augmente en fonction du pourcentage de Nickel dans l'aluminate jusqu'à une valeur du rapport $\frac{Al}{Al+Ni}$ voisine de 0,14 à 0,18.

Dans les essais que nous avons effectués par la suite, nous avons toujours considéré l'aluminate de Nickel $Al(OH)_3$, 4 $Ni(OH)_2$, n H_2O.

7.4.2. - Courbes Intensité-Potentiel

La courbe Intensité-Potentiel d'une électrode poreuse en Nickel fritté imprégnée d'Aluminate de Nickel a été établie suivant la méthode potentiocinétique, avec variation linéaire de 500 mV/h du potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode de référence (Hg-HgO,KOH 7 N,20°C).

La surface de l'électrode poreuse à base d'aluminate de Nickel correspondant à la formule : $Al(OH)_3$,4$Ni(OH)_2$, nH_2O est de 2 cm^2.

Sur la figure 17, nous avons porté en abscisse le potentiel en mV et en ordonnée l'intensité du courant en mA.La courbe (a) est relative à une électrode poreuse non imprégnée, la courbe (b) à une électrode poreuse imprégnée d'Aluminate de Nickel et la courbe (c) à une électrode poreuse imprégnée d'hydroxyde de Nickel.

Les courbes anodiques, relatives à l'oxydation,montrent que les processus de formation des hydroxydesde valence supérieure à 2 sont identiques ; on ne constate en effet qu'un très faible écart entre les courbes (b) et (a).Par contre, les courbes cathodiques (relatives à la réduction) sont décalées d'environ 100 mV et indiquent par la même, l'existence de réactions de décharge différentes.

Les vitesses de réaction des deux types de matières électrochimiquement actives sont très comparables.

./.

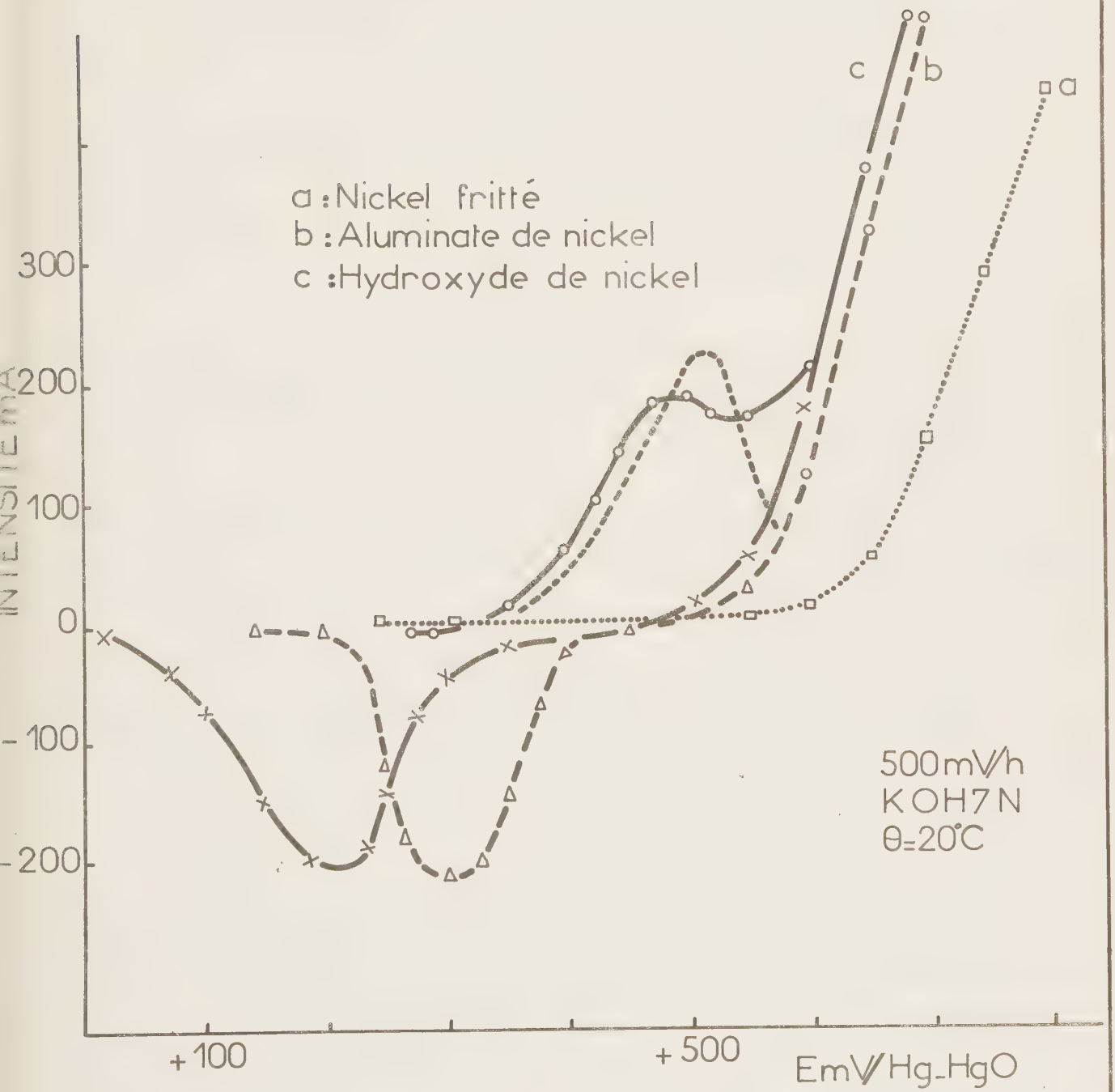

a : Nickel fritté
b : Aluminate de nickel
c : Hydroxyde de nickel
c
b
a
300
200
100
0
-100
-200
INTENSITE mA
+100
+500
EmV/Hg-HgO
500 mV/h
KOH 7 N
θ=20°C

Fig:17

7.4.3 Variation de poids d'une électrode imprégnée d'Aluminate de Nickel en fonction de l'oxydo-réduction électrochimique

Une électrode poreuse imprégnée d'Aluminate $Al(OH)_3$, 4 $Ni(OH)_2$ n H_2O immergée dans une solution d'hydroxyde de potassium concentration 7 N, a été suspendue à l'un des plateaux d'une balance enregistreuse. La variation apparente de poids de cette électrode a été suivie en fonction du temps d'oxydation, de repos et de réduction fig.18.

En admettant une densité de 4,07 pour l'Aluminate à l'état le plus oxydé (valeur déterminée d'après les diagrammes de Rayons X), un calcul basé sur l'égalité entre :

- d'une part la variation apparente du poids de l'électrode, c'est-à-dire la différence entre la variation de poids moléculaire de la matière active et la variation de poussée d'Archimède sur cette électrode,

- et d'autre part, la variation enregistrée du poids de l'électrode, nous donne à l'état réduit, une densité de 3,21 (au lieu de 3,25 déterminé par Rayons X et par la méthode de l'hélium pour l'Aluminate fraîchement précipité). Compte tenu des imprécisions dues à la connaissance exacte des valeurs de poussée d'Archimède (variation de la concentration de l'électrolyte au sein de l'électrode en cours de charge et de décharge) et d'une réduction incomplète de la matière active (nous avons admis un rendement de 70 % déterminé par Rayons X à partir des intensités relatives des raies des produits oxydés et réduits dans l'électrode après réduction électrochimique), il existe un accord satisfaisant entre les différences de densité constatées d'une part par diffraction des rayons X, et d'autre part par les variations de poids de l'électrode.

Ce résultat confirme l'hypothèse admettant une oxydo-réduction de $Al(OH)_3$, 4 $Ni(OH)_2$ en $Al(OH)_3$, 4 NiO_2.

./.

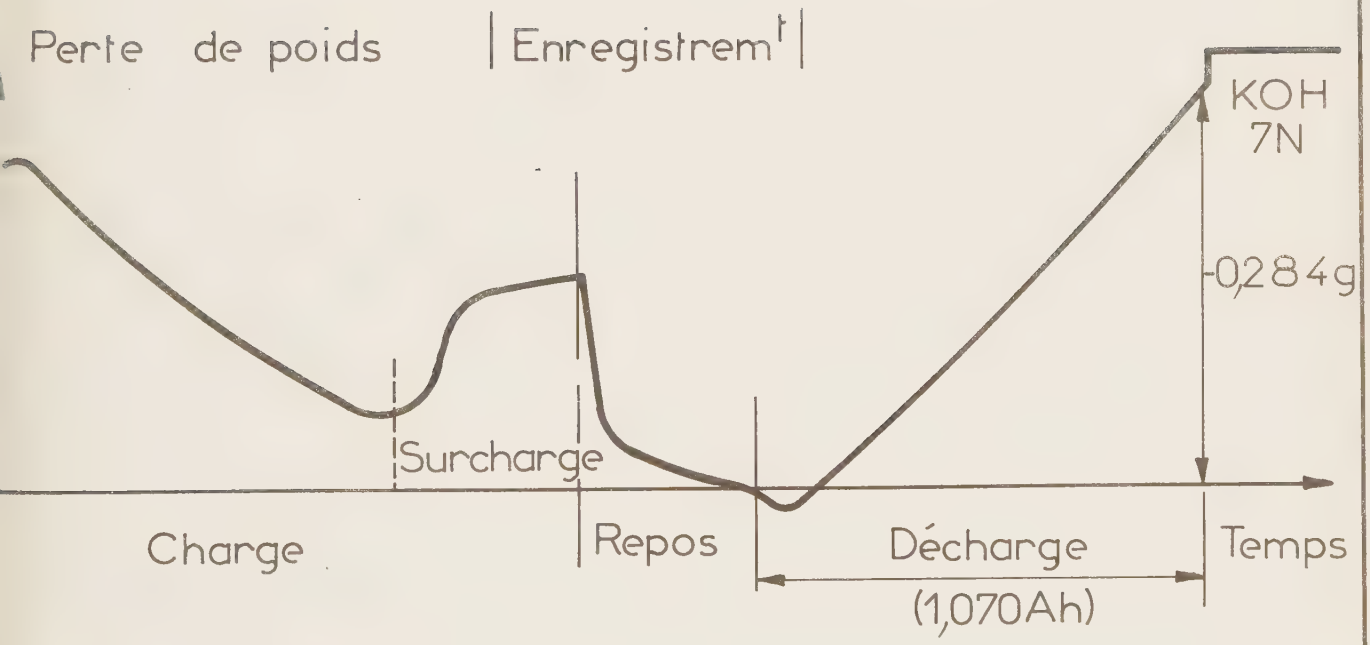

Perte de poids
Enregistrem^t
KOH
7N
-0,284g
Surcharge
Charge
Repos
Décharge
(1,070Ah)
Temps

Fig:18

7.4 4. Caractéristiques énergétiques d'un aluminate de Nickel

Comme précédemment, la composition du corps étudié correspondait à $Al(OH)_3$, 4 $Ni(OH)_2$, n H_2O.

Des tubes perforés en tôle d'acier nickelé ont été remplis alternativement de couches d'aluminate de Nickel et de flocons de Nickel, suivant l'ancienne technique décrite précédemment et mise au point par EDISON.

En moyenne, par tube de 115 mm de hauteur et 4 mm de diamètre, nous avons pu introduire 5,25 g de matière active et 0,96 g de flocons de Nickel.

Après un cycle de formation face à une feuille de Nickel servant de contre-électrode, cycle comprenant une oxydation pendant 20 h. à un courant d'intensité de 200 mA suivie d'une réduction complète à 200 mA, la capacité des électrodes tubulaires a été notée à chaque nouveau cycle effectué dans les conditions suivantes :

- charge 15 heures à 100 mA
- décharge (après repos d'une heure) à 200 mA jusqu'à une tension de - 0,5 V par rapport à une électrode de référence Hg-HgO (KOH 7 N).

La fig.19 montre lavariation moyenne de capacité des électrodes en fonction du nombre de cycles d'oxydo-réduction.

A la limite supérieure de capacité, obtenue après sept cycles, correspond un rendement électrochimique de 0,3 Ah par gramme de $Ni(OH)_2$ présent dans l'Aluminate de Nickel.

./.

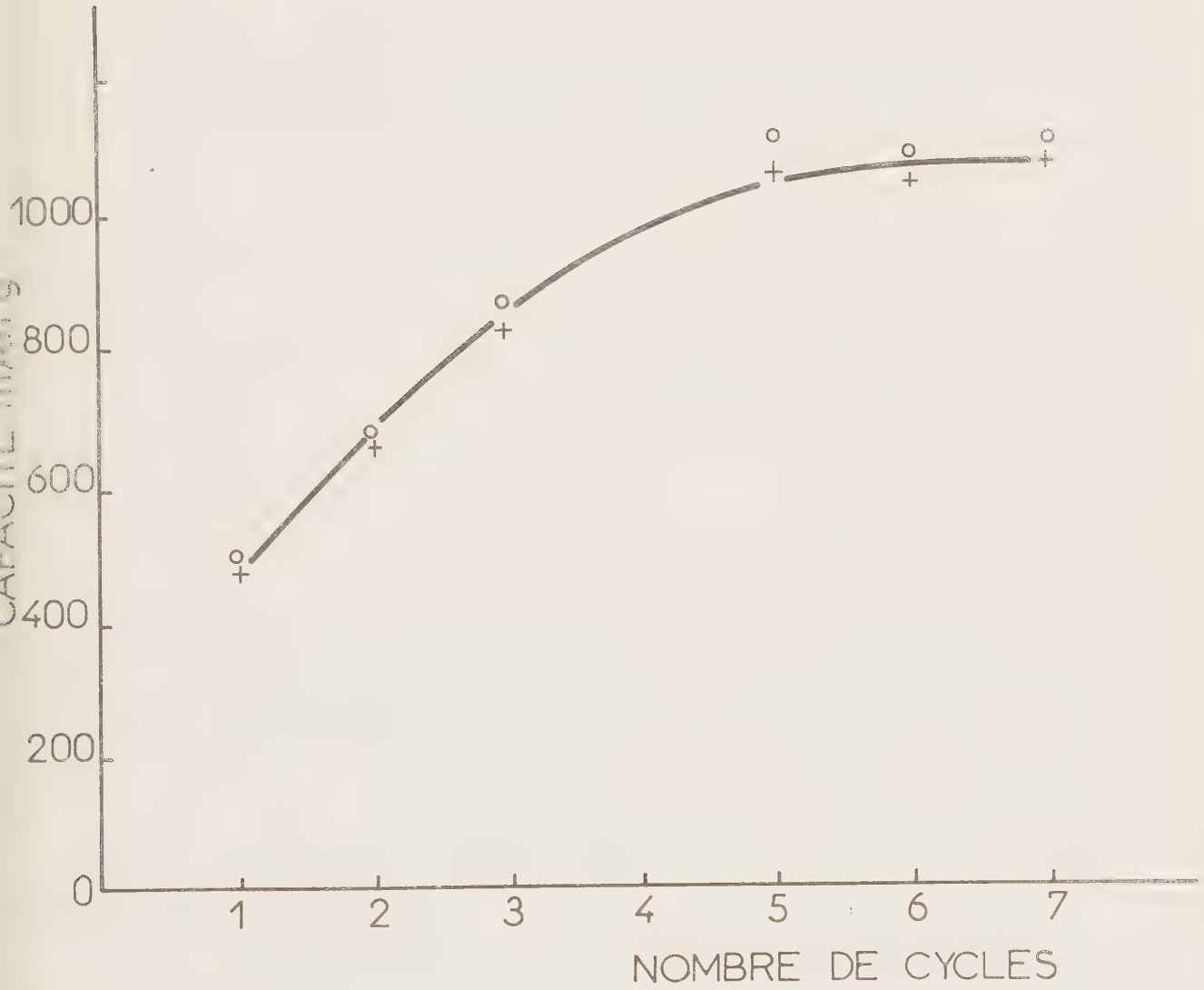


Fig:19

Une électrode tubulaire témoin remplie d'hydroxyde de Nickel (6,9 g $Ni(OH)_2$ et de flocons de Nickel a permis d'obtenir une capacité équivalente à celles des tubes à l'Aluminate soit 1,10 Ah, mais le rendement électrochimique est dans ce cas de 0,16 Ah/g $Ni(OH)_2$.

La comparaison des capacités en Ah/g $Ni(OH)_2$ entre l'Aluminate de Nickel et l'hydroxyde de Nickel montre que la présence d'Aluminium permet de doubler le rendement électrochimique du Nickel.

D'après la loi de FARADAY, la réduction du Nickel de valence trois à la valence deux donnait théoriquement 0,288 Ah/g de $Ni(OH)_2$; on doit donc en conclure que dans le cas de l'aluminate de Nickel, où l'on obtient 0,3 Ah/g de $Ni(OH)_2$, il existe à l'état oxydé des ions nickel à une valence supérieure à 3.

7.4.4.1. Mesure du degré d'oxydation

Après charge de 15 h. à 100 mA, le degré d'oxydation de l'Aluminate présent dans les électrodes tubulaires est effectué par analyse iodométrique, la quantité de Nickel correspondante étant déterminée par dosage volumétrique à l'E.D.T.A.

On peut définir un état d'oxydation de l'aluminate de Nickel en supposant que seul l'hydroxyde de Nickel présent dans le composé travaille électrochimiquement et symboliser le degré d'oxydation en utilisant la formule NiO_x avec

$x = 1$ dans le cas de $Ni(OH)_2$ (Ni à la valence 2)
$x = 1,5$ dans le cas de NiOOH (Ni à la valence 3)
$x = 2$ dans le cas de NiO_2 (Ni à la valence 4).

./.

Les résultats d'analyses effectuées sur la matière active permettent d'attribuer à x une valeur moyenne de 1,8 à l'état chargé et de 1,22 à l'état déchargé.

Dans les mêmes conditions d'étude, on obtient pour x avec de l'hydroxyde de Nickel pur une valeur moyenne à l'état chargé de 1,5 et à l'état déchargé de 1,10 à 1,16.

7.4.4.2. Mesures de Potentiel

Des mesures de potentiel par rapport à une électrode de référence (Hg-HgO-KOH 7 N - 20°C), ont été effectuées en cours de charge et de décharge sur les électrodes imprégnées soit d'aluminate de Nickel, soit d'hydroxyde de Ni.

En cours de charge, les potentiels des deux types d'électrodes ne se différencient pas significativement, mais par contre, en décharge on observe un écart de près de 100 mV en faveur de l'aluminate de Nickel comme nous l'avions déjà remarqué lors de l'étude des courbes intensité-potentiel (§ 7.4.2.).

Potentiels par rapport à Hg.HgO (7N KOH,20°C) de demi palier de décharge.

- Aluminate de Nickel..... 310 mV
- Hydroxyde de Nickel..... 210 mV

7.5. Conclusions

Les résultats d'analyse chimique et de diffraction des rayons X permettent d'affirmer que nous nous trouvons en présence d'un hydroxyde double d'Aluminium et de Nickel.En effet, les diagrammes de diffraction X

./.

correspondent à des structures différentes des hydrates entrant dans sa composition.L'aluminate de Nickel a une structure semblable à celle de l'hydroxyde de Nickel trivalent : $\gamma NiOOH$,composé que l'on rencontre après oxydation énergique de l'hydroxyde de Nickel (§ 3).

L'étude de la déshydratation du produit fraîchement précipité nous a montré qu'il est possible, suivant la température,d'obtenir le départ de molécules d'eau jouant un rôle différent.D'abord une perte d'eau zéolithique correspondant aux n molécules d'eau de la formule $Al(OH)_3$, 4 $Ni(OH)_2$, n H_2O puis élimination de l'eau des hydrates d'Aluminium et de Nickel que l'on peut décomposer structuralement en deux fractions,probablement eau d'hydratation et eau de constitution.

La passivité électrochimique de l'alumine en milieu alcalin ainsi que les taux d'oxydation observés sur l'aluminate à l'état chargé et à l'état déchargé suggèrent que l'oxydo-réduction électrochimique porte uniquement sur le Nickel qui travaillerait suivant la réaction

$$Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{4+} + 2\,e$$

De plus, les tension de décharge de l'aluminate sont plus élevées d'environ 100 mV que celles de l'hydroxyde de Nickel,ce qui montre l'existence d'un degré d'oxydation supérieur à Ni^{3+} .On peut remarquer en effet que l'écart théorique de potentiel relatif aux deux réactions suivantes :

$$2\,NiO_2 + 2\,H^+ + 2e \rightarrow Ni_2O_3 + H_2O$$

et

$$3\,Ni_2O_3 + 2\,H^+ + 2\,e \rightarrow {}_2Ni_3O_4 + H_2O$$

est de 130 mV (52).

D'autre part, les capacités obtenues avec de l'Aluminate donnent un rendement supérieur à l'échange d'une seule valence par atome de Nickel ($Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$)

./.

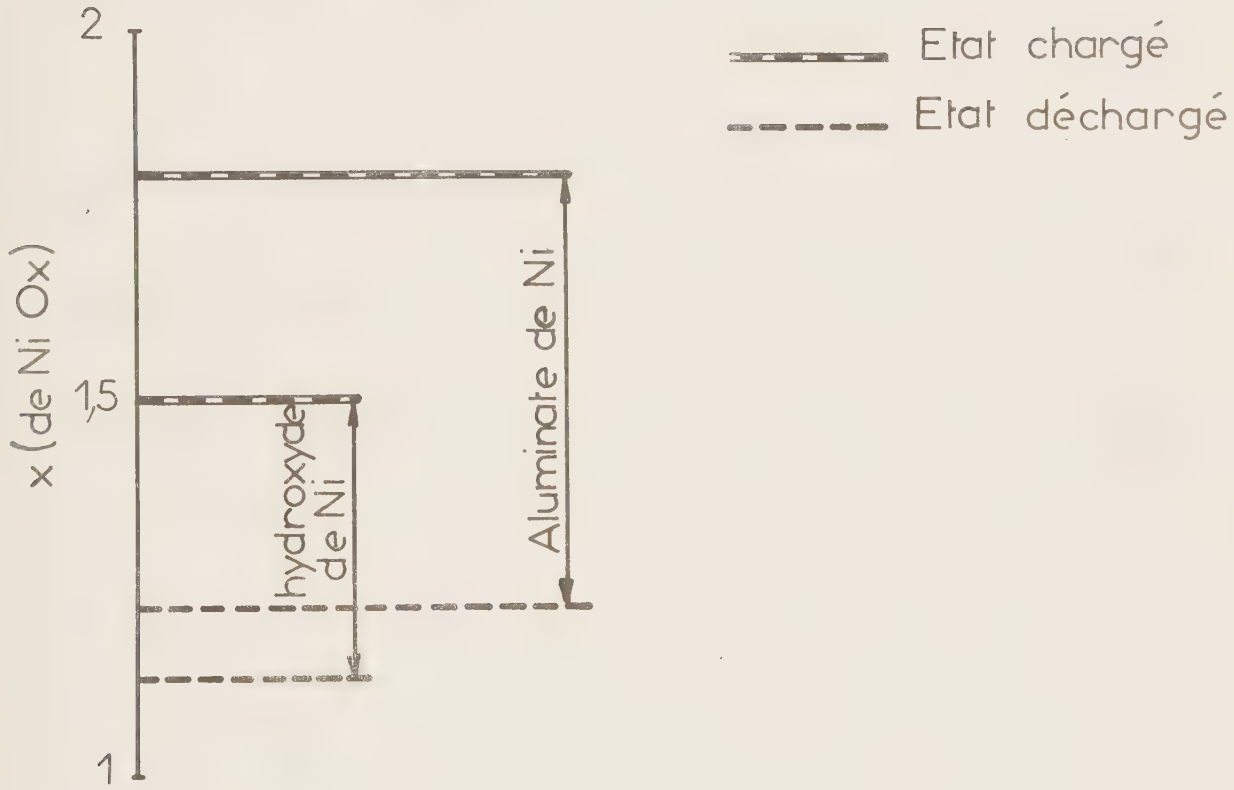

2
1,5
1
x (de Ni Ox)
hydroxyde de Ni
Aluminate de Ni
Etat chargé
Etat déchargé

Fig:20

Ce rendement qui est sensiblement le double que celui obtenu avec de l'hydroxyde de Nickel pur, ne peut s'expliquer que si l'on admet l'échange partiel de deux valences par atome de Nickel, ($Ni^{4+} \rightarrow Ni^{2+}$).

Nous avons représenté sur la fig.20, les niveaux d'oxydation atteints en pratique, en charge comme en décharge, par l'hydroxyde de Nickel et l'Aluminate.

De ces remarques, il ressort que la présence d'Aluminium dans le réseau favoriserait et stabiliserait le Nickel tétravalent.Nous avons signalé la profonde différence de structure existant entre l'hyroxyde de Nickel $Ni(OH)_2$ et l'Aluminate à l'état déchargé et par contre la similitude entre les structures de γ NiOOH et de l'Aluminate.Rappelons que β NiOOH, obtenu dans des conditions normales d'oxydation, a une structure hexagonale comparable à celle de $Ni(OH)_2$ et que, par contre, la structure de l'hydroxyde γ NiOOH, obtenu par oxydation énergique, est semblable à celle de l'Aluminate.

./.

8°)CONCLUSION GENERALE

Notre étude a pour but d'approfondir les relations pouvant exister entre les structures cristallographiques des hydroxydes de Nickel pur ou additionnés d'ions étrangers et les propriétés électrochimiques, de façon, à pouvoir orienter de nouvelles recherches de stabilisation de la valence superieure du Nickel (valence 4).Nous avons plus particulièrement étudié les propriétés des composés à base d'Aluminium, qui, de structures hexagonales, suivaient la relation observée dans le cas de γ NiOOH, entre cette structure et l'état valence du Nickel, c'est-à-dire en pratique le rendement électrochimique des ions Ni.

Il est à noter que, par une méthode magnétochimique, la présence de Nickel tétravalent dans des oxydes de Nickel obtenus par voie chimique ou électrochimique avait déjà été mise en évidence.

Au début de ce siècle, EDISON et FOERSTER avaient admis la possibilité de formation de l'oxyde supérieur de Nickel NiO_2 pendant la charge de l'électrode positive des accumulateurs alcalins Nickel-Cadmium ou Nickel-Fer ; ils s'appuyaient principalement sur le fait qu'au repos ou au commencement de la decharge, ils constataient une chute de tension assez brutale, mais l'instabilité de ce corps ne permettaient pas d'obtenir des rendements de décharge supérieurs à la transformation de NiOOH en $Ni(OH)_2$.L'impossibilité de detecter NiO_2 amorphe par des techniques radiocristallographiques ou autres a pu même faire naître un doute sur la possibilité de formation et la réalité même de l'oxyde supérieur.

Depuis, de nombreuses recherches ont eu pour but la stabilisation des oxydes de Nickel.

Pour notre part, nous avons, par une étude systématique de l'addition de differents eléments, pu observer l'influence favorable des ions Cobalt et Aluminium.

./.

Bien que l'effet du Cobalt sur la stabilisation à température élevée de l'oxydation de l'électrode positive soit connu depuis longtemps, nous avons pu, par une méthode précise, originale, en mesurer l'influence. Cet additif est actuellement utilisé en pratique dans l'industrie des accumulateurs alcalins pour l'amélioration des performances de conservation de la charge des électrodes, principalement à température élevée.

Les propriétés électrochimiques remarquables des Aluminates de Nickel dues à l'insertion d'atomes d'Aluminium dans la maille de l'hydroxyde de Ni provoquant l'apparition d'une structure favorable à la stabilité du Ni tétravalent, permettent d'entretenir l'espoir de voir un jour des éléments d'accumulateurs à électrodes de Ni dont les performances seraient accrues, principalement dans le domaine de l'utilisation plus complète de la matière active. Toutefois, il serait nécessaire de s'assurer par des essais de longue durée, de la stabilité de ces nouveaux composés électrochimiquement actifs au cours d'oxydations et de réductions successives.

9°) BIBLIOGRAPHIE

1. W. FEITKNECHT, H.R. CHRISTEN, H. STUDER
Z. Anorg. alg. Chem. 1956, 283,88.

2. O. GLEMSER et J. EINERHAND
Z. anorg. Chem. 1950, 261,26 et 46.

3. H. BODE Angew. Chem. 1961, 16,553.
H. BODE CITCE. Conf. Strasbourg 1965 Avril
H. BODE, K. DEHMELT, J. WITTE. Electrochem. Acta 1966,11,1079.

4. D. TUOMI, J. Electrochem. Soc. 1965,112, 1.12.

5. S. WEIL - C.R. 1924, 178,842
C.R. 1925, 180,211
Ann. Chim. 1926,5,135.

6. S.S. BHATNAGAR, G.S. BAL - J. Ind. Chem. Soc. 1934,11,603.

7. Y. SHIMOMURA, I. TSUBOKAWA, M. KOJIMA - J. Phys. Soc. Jap. 1954,9,521.

8. J.T. RICHARDSON - Phys. Chem. 1963, 67,1377.

9. J. LABAT - Thèse Bordeaux 1965.

10. F. FOERSTER, Z. Electrochem. 1907,13,414.

11. G.W.D. BRIGGS, E. JONES, W.K. WYNNE JONES
Trans. Faraday. Soc. 1955,51,1433
1956,52,1260 et 1272.

12. J. ZEDNER - Z. Elektrochem. 1905,11,809
1906,12,463
1907,13,752.

13. J. BESSON - Ann. Chim. 1947, 2, 527
Thèse Paris 1927.

14. B.V. ERSHLER, G.S. TYURIKOV, A.D. SMIRNOVA
J. Phys. Chem. (URSS) 1940,14,985.

15. B.C. BRADSHAW - Proc. Ann. Battery. 12th Research. Develop. Conf. 1958,22.

16. S. OKADA, T. SHIRAISHI, K. WATANABE, YASUHARA
J. Chem. Soc. Ind. Chem. Sect. 1958,51,130.

./.

17. S.U. FALK, J.Electrochem.Soc. 1960, 107,661.

18. F.P. KOBER, M.A. AIA

19. M.POURBAIX, N. de ZOUBOV, E.DELTOMBE
Proc. Jth.Citce conf. 1957,193.

20. F. KORNFEIL.Proc.Ann.Battery Research Develop.Conf.12th 1958,18.

21. A.J. SALKIND, P.F. BRVINS.J.Electrochem.Soc.1962,109,N°5,356-60.

22. R.L. TICHENOR.Ing.Engeng.Chem.1952,44,973.

23. R.J. DORAN.Proc. 1st, 2nd, 3rd.Intern.Symp. on Batteries
Christchurch 1958,1960,West Drayton 1962.

24. P.O. LUKOVTSEV.4ème conf.Electrochem.USSR.

25. E.J. CASEY, A.R. DUBOIS, P.E. LAKE, W.J. MOROZ
J.Electrochem.Soc.1965,112,371.

26. H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER, X.Ray Diffraction Procedures,John Wiley and Sons inc.New-York-London (1954).

27. J.H. HARIVEL, B. MORIGNAT, J.LABAT, J.F. LAURENT
5th Intern.Power Sources Symp. Brighton 1966.

28. W.N. CARSON Jr. NASA report (1964).

29. W. FEITKNECHT, Helv.Chim.Acta 1942,25,555.

30. J.P.HARIVEL, J.F. LAURENT, Electrochem. Acta 1964, 9,703.

31. A.E. KENNELY et S.E. WHITING,Electrochim.Ind.1904,2,409.

32. L.M. ELINA, T.I. BORISOVA, T.I. ZALKIND, Zh.Fiz.Khim.SSSR.1954,28,785.

33. A.L. PITMAN, G.W. WORK.Naval.Research.Labor.Washington.1956,report 4844

34. E.J. CASEY.Chem.Can.1960,12-10,49.

35. B.E. CONWAY, P.L. DOUPCAULT,Anod.J.Chem. 1959,37,292
1960,38,1557
J.Electroanalyt.Chem.1959,1,8
Trans.Faraday.Soc.1962,58,471.

36. L.DEDEL, H. ZIERACKS.Z.Anal.Chem.1942,124,25.

37. W.A. PATRICK, M.B. WAGNER.Analyt.Chem.1949,21,1279.

38. J.P.HARIVEL, B.MORIGNAT, J.MIGEON
Electrochem. Soc. Meeting, Buffalo, Oct. 1963.

39. V.WARTENBERG, REUSCH. Zeit.Anorg.Chem. 1932,1,207.

40. J.LONGUET, C.R Ac. Sc.1948,226,7,579.

41. S.CAILLERE, S. HENIN, C.R. Ac.Sc.1948,226,7,580.

42. Y.TRAMBOUZE, C.R.Ac.Sc.1948,227,19,971.

43. Y.TRAMBOUZE, C.R.Ac.Sc.1949,228,18,1432.

44. J.LONGUET-ESCART, Bull.Soc.Chim.1949,3-4,153.

45. J.LONGUET-ESCART, J.Chim.Phys. 1950, 47,238.

46. Y.TRAMBOUZE,J.Chim.Phys. 1950,47,258.

47. A.MERLIN, B.IMELIK, S.TEICHNER, C.R.Ac.Sc.1954,238,3,353.

48. ACKERMANN,Brevet Français 1330.472. 2Août 1962.

49. V.HEROLD, A.KAHN, Brevet Français 1352.184, 8déc.1962.

50. W. FEITKNECHT.Kolloïd Z.1940,92,257
1940,93,66
Helv.Chim.Acta,1938,21,766.

51. C.K. MOREHOUSE, R. GLICKSMAN, J.of Electrochem.Soc.1956,94,103.

52. M.POURBAIX, Atlas d'Equilibre Electrochimique Gauthier-Villars
Paris 1962.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
OU ÉVENTUELLEMENT, SECONDE THÈSE :
"SUR LES OXYDES D'ARGENT"

Strasbourg, le 23 Janvier 1969
Le Président du Jury
signé : J. BRENET

Vu et Permis d'Imprimer
Strasbourg, le 23 Janvier 1969
LE DOYEN,
signé :
J. H. VIVIEN